

Série A. N° 1846

N° d'ordre : 2713

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean SWYNGEDAUF

Chef de travaux de Physique à la Faculté de Médecine de Lille

1^{re} THÈSE. — ELECTROLYSE ET ELECTROOSMOSE DANS
LA GÉLATINE

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 21 - 3 - 1939 devant la Commission d'examen

MM. E. DARMOIS, *Président.*

BRUHAT

PAUTHENIER

} *Examineurs.*

PARIS

VIGOT FRÈRES, ÉDITEURS

23, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 23

1939

Série A. N° 1846

N° d'ordre : 2713

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean SWYNGEDAUF

Chef de travaux de Physique à la Faculté de Médecine de Lille

1^{re} THÈSE — ELECTROLYSE ET ELECTROOSMOSE DANS
LA GÉLATINE

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 21 - 3 - 1939 devant la Commission d'examen

MM. E. DARMOIS, *Président.*

BRUHAT

PAUTHENIER } *Examineurs.*

PARIS

VIGOT FRÈRES, ÉDITEURS

23, RUE DE L'ÉCOLE DE-MÉDECINE, 23

1939

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen M. MOLLIARD.
Doyen honoraire C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires



II. LEBÈSQUE.
A. FERNBACH.
Émile PICARD.
LÉON BRILLOUIN
GUILLET.
PÉCHARD.
FREUNDLER.
AUGER.

BLAISE.
DANGEARD.
LESPIEAU.
MARCHIS.
VESSIOT.
PORTIER.
MOLLIARD.
LAPICQUE.

G. BERTRAND.
ABRAHAM.
Ch. FABRY.
LÉON BERTRAND.
WINTREBERT.
DUBOSQ.
BOHN.
RABAUD.

PROFESSEURS

M. CAULLERY	T Zoologie (Evolution des êtres organisés).	FOCH	Mécanique expérimentale des fluides.
N.	Chimie générale.	PAUTHIER	Physique (P. C. B.).
Émile BOREL	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	De BROGLIE	T Théories physiques.
Jean PERRIN	T Chimie physique	CHRÉTIEN	Optique appliquée.
E. CARTAN	T Géométrie supérieure.	P. JOB	Chimie générale.
A. COTTON	T Recherches physiques.	LABROUSTE	Physique du globe.
J. DRACH	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées.
Charles PÉREZ	T Zoologie.	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
M. GUICHARD	T Analyse et Mesures chimiques.	COMBES	T Physiologie végétale.
Paul MONTEL	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	GARNIER	T Mathématiques générales.
L. BLARINGHEM	T Botanique.	PÉRÈS	Mécanique théorique des fluides.
G. JULIA	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	HACKSPILL	Chimie (P. C. B.).
G. MAUGUIN	T Minéralogie.	LAUGIER	T Physiologie générale.
A. MICHEL-LÉVY	T Pétrographie.	TOUSSAINT	Technique Aéronautique.
II. BÉNAUD	T Mécanique expérimentale des fluides.	M. CURIE	Physique (P. C. B.).
A. DENJOY	T Application de l'analyse à la Géométrie.	G. RIBAUD	T Hautes températures.
L. LUTAUD	T Géographie physique et géologie dynamique.	CHAZY	T Mécaniques rationnelle.
Eugène BLOCH	T Physique.	GAULT	Chimie (P. C. B.).
G. BRUHAT	T Physique théorique et physique céleste.	CROZE	Recherches physiques.
E. DARMOIS	T Enseignement de Physique.	DUPONT	T Théories chimiques
A. DEBIERNE	T Physique générale et Radioactivité.	LANQUINE	T Géologie structurale et Géologie appliquée.
A. DUFOUR	T Physique (P. C. B.).	VALIRON	Mathématiques générales.
L. DUNOYER	Optique appliquée.	BARRABÉ	Géologie structurale et Géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND ..	T Botanique.	MILLOT	Biologie animale (P. C. B.).
M. JAVILLIER	T Chimie biologique.	F. PÉRON	Théories physiques.
ROBERT-LÉVY	T Physiologie comparée.	VAVON	Chimie organique.
F. PICARD	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	G. DARMOIS	Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
Henri VILLAT	T Mécanique des fluides et applications.	CHATTON	T Biologie maritime.
Ch. JACOB	T Géologie.	AUBEL	Chimie biologique.
P. PASCAL	T Chimie minérale.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et Géologie dynamique.
M. FRÉCHET	T Calcul différentiel et Calcul intégral.	Mme JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
E. ESCLANCON	T Astronomie.	PLANTEFOL	Biologie végétale (P. C. B.).
Mme RAMART-LUCAS	T Chimie organique.	CABANNES	Enseignement de Physique.
II. BÉGIN	T Mécanique physique et expérimentale	GRASSÉ	Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST	Chimies (P. C. B.).
		BOULIGAND	Mathématiques.

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Physique de la Faculté de Médecine de Lille. Ce m'est un devoir de remercier M. le Professeur FABRE qui m'a permis de le mener à bien, non seulement par sa bienveillance et son extrême complaisance, mais par l'intérêt qu'il a bien voulu porter à chacune de ses étapes.

Ce m'est un devoir non moins impérieux d'exprimer ma reconnaissance à mon Père, M. René SWYNGEDAUX, Professeur honoraire d'Electrotechnique à la Faculté des Sciences de Lille, dont les conseils et les encouragements m'ont été si précieux.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554635_0076

RÉSUMÉ

CHAPITRE PREMIER. — De nombreuses expériences antérieures relatives à l'électrolyse des gels de gélatine mettent en évidence des faits étranges qui ne semblent pas obéir aux lois communes. Cependant l'électroosmose paraît y jouer un rôle important. Un rappel historique de ce phénomène dans la gélatine trouve donc sa place dans ce travail.

CHAPITRE II. — L'étude expérimentale de l'électrolyse de la gélatine est précédée d'une comparaison des différentes méthodes de mesure du pH : colorimétrique, électrode à Antimoine, de verre, à Hydrogène, à Quinhydrone.

Les trois dernières coïncident sensiblement, la dernière est adoptée presque exclusivement comme réalisant le maximum de commodité.

CHAPITRE III. — L'étude de l'électrolyse a été faite avec une technique permettant de séparer le rôle du passage du courant et celui de la diffusion des électrolytes ; à cet effet, ceux-ci ont été introduits dans des gouttières transversales interrompant le gel. L'électrolyse détermine au voisinage des gouttières des zones de gonflement et de dégonflement dont la disposition s'inverse lorsqu'on passe d'un gel acide à un gel alcalin par rapport au point isoélectrique et d'autre part, suivant que le liquide des gouttières est une solution électrolytique quelconque ou de l'eau distillée. L'électrolyse revêt un aspect très particulier dans le cas où un acide diffuse en gel de $\text{pH} > 4,7$, ou lorsqu'un alcali diffuse en gel de $\text{pH} < 4,7$, alors le dégonflement est limité et s'étend de proche en proche et uniformément à toute la préparation, à partir de la gouttière acide anodique vers la cathode lorsque le pH est $> 4,7$ à partir de la gouttière alcaline cathodique vers l'anode en gel de $\text{pH} < 4,7$. Il en résulte que l'électrolyse directe entre électrodes de platine d'un gel de pH quelconque donne toujours naissance, grâce aux produits d'électrolyse, à une dépression qui naît à partir de l'anode ou de la cathode suivant que le pH du gel est plus grand ou plus petit que le point isoélectrique.

L'électrolyse directe ne donne naissance à aucune dépression lorsque le gel est isoélectrique, à moins qu'il ne contienne un électrolyte neutre ; dans ce cas, deux dépressions se développent, l'une à partir de l'anode, l'autre de la cathode. Ces faits permettent de soupçonner que la gélatine des dépressions est isoélectrique.

CHAPITRE IV. — C'est ce que révèle en particulier l'étude des propriétés physico-chimiques des dépressions qui montrent que l'on aboutit toujours à une gélatine de même *résistivité* très élevée et de même *pH*, qu'on parte d'un gel acide ou d'un gel alcalin. Ce pH est compris pour les différents échantillons entre 4,7 et 5,2. La vitesse d'extension de la dépres-

sion et la valeur du dégonflement ont été également étudiés dans diverses conditions expérimentales ainsi que la migration des ions colorés dans la gélatine.

CHAPITRE V. — On donne une interprétation complète des faits précédemment décrits en faisant intervenir différents facteurs : 1° Diffusion telle qu'elle existe en l'absence du champ. 2° Dans les régions imprégnées par l'électrolyte (acide ou alcali), modification de l'ionisation du gel et de l'électroosmose avec possibilité d'inversion de leur signe. 3° Réduction considérable du champ dans les zones imprégnées d'électrolyte. 4° Déplacement des ions H^+ ou OH^- sous l'action du champ, qui dépend essentiellement de la richesse du milieu en électrolyte neutre. Cette interprétation conduit à une détermination de la vitesse absolue des ions et du débit d'électroosmose, qu'on peut ainsi séparer en deux facteurs : vitesse linéaire du déplacement aqueux et masse d'eau déplacée. On déduit de ces faits une méthode électrolytique quasi automatique de préparation de la gélatine à l'état isoélectrique et dépourvue de cendres (moins de 0,004 g. %).

CHAPITRE VI. — A la lumière de cette étude, l'interprétation des phénomènes disparates antérieurement décrits devient extrêmement aisée. (Expériences de G. WEISS, E. DOUMER, F. MICHAUX, A. GILLET, CHANOT et PONTIUS, S. VEIL, etc...)

CHAPITRE VII. — On a cherché à élucider la nature de l'électroosmose dans la gélatine grâce aux faits précédemment décrits et à une étude expérimentale systématique effectuée au moyen d'un dispositif original, en fonction de la concentration, du pH, de l'addition de sels neutres, de la nature de l'ion combiné. En outre une démonstration a été fournie de l'état isoélectrique de la gélatine des dépressions.

CHAPITRE VIII. — L'ensemble de ces faits expérimentaux a été confronté avec la théorie de la double couche exprimée dans la formule de HELMHOLTZ. Celle-ci s'est révélée absolument incapable d'en rendre compte. Les faits conduisent au contraire à attribuer le rôle essentiel à l'hydratation des ions, dont l'action spécifique, très inégale suivant qu'on s'adresse à K, Na, Li, se conserve jusqu'à des dilutions très élevées alors que la quantité d'eau emmenée paraît croître asymptotiquement au fur et à mesure que la concentration en gélatine s'abaisse. En gels à 1,7 % 0,035 N en alcali le nombre de molécules entraînées par chaque ion est pour K de 1.400, pour Na de 1.800, pour Li de 2.500.

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

La singularité des phénomènes développés dans l'électrolyse des gels de gélatine a excité la curiosité d'un certain nombre de chercheurs, attirés par les caractères physico-chimiques particuliers de ce milieu qui, par son origine animale, et par son état intermédiaire entre le liquide et le solide, se rapproche des tissus vivants. La gélatine est malheureusement un milieu complexe aussi commode que mal défini, les échantillons qu'on trouve dans le commerce contiennent en particulier toujours une quantité plus ou moins importante de sels minéraux. Depuis LOEB, on sait que les propriétés dépendent étroitement du pH, et particulièrement de l'écart avec le point isoélectrique. Il n'est donc pas surprenant que les auteurs qui en général n'ont pas pris de précautions particulières à cet égard, aient obtenu des résultats disparates, et parfois contradictoires. C'est ce que montrera la revue rapide de l'ensemble de ces travaux que nous exposons dans ce premier chapitre en suivant approximativement l'ordre chronologique.

1. Expériences de G. Weiss : ELECTROLYSE INTERPOLAIRE. — G. WEISS, voulant élucider l'action du courant continu sur les tissus vivants, décrivit en 1896 l'expérience suivante, intitulée : « Recherche sur les causes qui peuvent apporter des modifications dans les tissus parcourus par un courant continu » [1]. « Prenons un tube de verre ouvert aux deux bouts, coulons-y des couches superposées de gélatine salée et de gélatine non salée (en ayant soin de laisser refroidir chaque couche, avant d'introduire la suivante) ; faisons passer un courant continu de haut en bas, nous verrons la gélatine se liquéfier aux surfaces de séparation des parties salées et non salées. Cette liquéfaction est due à la mise en liberté d'acides et de bases ; en effet, si nous colorons la gélatine au tournesol, nous voyons au moment du

passage du courant la couleur virer au rouge et au bleu aux surfaces de séparation. » L'expérience est particulièrement facile à réaliser dans un tube en « U », comme WEISS l'a décrite dans son exposé de titres. Nous n'insisterons pas sur l'explication que l'auteur a tenté de fournir ; elle est basée sur la théorie de GROTHUS alors classique. Nous aurons d'ailleurs à revenir sur l'exactitude du fait expérimental, qui ne paraît guère avoir été repris ou vérifié depuis, bien qu'il soulève un problème théorique d'un certain intérêt ; puisqu'il tend à démontrer la possibilité de libération d'acides ou de bases à distance des électrodes. C'est la recherche d'un mécanisme acceptable de ce phénomène particulier qui nous a mis sur la voie de ce travail.

2. Expériences de Em. Doumer, 1914 (1), SUR LES PHÉNOMÈNES D'HYDRATATION ET DE DÉSHYDRATATION OBSERVÉS DANS LA GÉLATINE AU VOISINAGE DES POLES AU COURS DE L'ÉLECTROLYSE [2].

L'auteur coulait dans le fond d'un tube en « U » (de 15 m/m de diamètre) (fig. 1) de la gélatine purifiée autant qu'il est possible par lavages répétés à l'eau distillée, et déshydratation par l'alcool, il parvenait ainsi à obtenir de la gélatine à 0,04 % de cendres.

Au-dessus du gel, il versait 6 cc. d'eau distillée dans les deux branches, et plongeait dans chacune une électrode de platine. Après quelques heures d'électrolyse sous 110 V. (intensité 0,2 ma) au début de l'expérience, DOUMER constatait que les modifications s'opèrent uniquement aux extrémités du gel :

I. — Au pôle positif : a) Une zone plus claire est apparue et se développe à partir de la surface de la gélatine vers la profondeur (12 à 15 m/m au bout de 5 heures).

b) En même temps, le ménisque supérieur de la gélatine, de concave qu'il était, devient convexe et s'élève de plusieurs millimètres au-dessus du niveau primitif. L'auteur a vérifié que la gélatine dans cette zone plus claire est beaucoup plus hydratée, 2 g. 53 de gélatine pour cent au lieu de 4 dans le gel primitif.

c) Le niveau de l'eau surnageante s'est élevé de quelques mil-

(1) Dans l'intervalle d'autres travaux ont étudié des phénomènes polaires dans d'autres gels que la gélatine: sang coagulé, albumine coagulée (BORDIER et BRANLY, V. note § 49), ou incidemment dans la gélatine, sans faire une étude complète du phénomène (F. VLÈS et J. CARVALLO, note Y. DELAGE, C. R. A. S., 1908, 147, 1373).

limètres, mais en réalité la mesure du volume montre que la quantité d'eau a diminué dans ce compartiment.

II. — Au pôle négatif : *a)* A la surface de la gélatine une zone plus opaque apparaît qui s'étend vers la profondeur (25 millimètres après 4 minutes).

b) En même temps le niveau primitif du gel s'abaisse et forme un ménisque fortement concave dont la flèche atteint 9 m/m en 45 minutes et peut aller jusqu'à 15 m/m. Il s'agit ici d'une déshydratation : le titre de la gélatine est 5,3 % au lieu de 4.

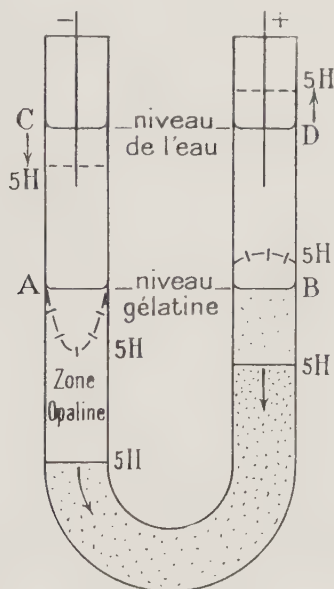


FIG. 1. — Les traits marqués 5 H indiquent l'état après 5 heures.

c) Le niveau de l'eau surnageant a baissé de C et C', mais en réalité, la quantité d'eau a augmenté dans le compartiment par rapport au volume primitif.

Dans l'ensemble, il y a transport d'eau au pôle +, ainsi que l'indique la dénivellation du liquide, mais la mesure de la quantité d'eau trouvée finalement dans chaque compartiment, semble montrer qu'au pôle + la gélatine s'hydrate au moins en partie, aux dépens de l'eau qui la baigne. Au contraire, au pôle —, la gélatine se déshydrate au moins partiellement, en faveur de l'eau surnageante.

Tel est le fait expérimental décrit par DOUMER, qui l'explique par une action « polaire » déshydratante au pôle —, hydratante au pôle +.

3. Expériences de F. Michaud SUR LES DÉFORMATIONS OBSERVÉES DANS LES GELS SOUS L'ACTION DU COURANT [3]. — L'auteur a étudié dans plusieurs publications les déformations dans des gels de gélatine ou de gélose.

Le moyen le plus simple de mettre le phénomène en évidence, consiste à couler à chaud une gelée de gélose ou de gélatine, dans un cristalliseur. Après refroidissement, on pique dans la gelée 2 électrodes métalliques, on fait passer le courant, et on observe au microscope la surface de la gelée. On voit alors des déformations se produire : la surface s'abaisse à l'anode, s'élève à la cathode, et l'on constate de plus un mouvement d'ensemble du gel, dirigé de la cathode vers l'anode.

Pour amplifier les effets de ces déformations, l'auteur utilise de petits ressorts à boudin en fil d'argent très fin, de quelques centièmes de millimètres de diamètre. La spirale est plongée dans une solution chaude, concentrée de gélatine ou mieux de gélose. Par refroidissement, il obtient une fibre contenant un squelette métallique qui la rend moins fragile et plus conductrice. La fibre est suspendue par une de ses extrémités au fléau d'une balance, par l'autre elle est fixée au fond d'un bocal rempli d'eau distillée où plonge une électrode métallique.

Lorsqu'on fait passer le courant, *la fibre se contracte lorsqu'elle sert d'anode, elle s'allonge lorsqu'elle sert de cathode.* MICHAUD ignorait primitivement les expériences de DOUMER ; sur la remarque de ce dernier, il a mentionné que DOUMER avait décrit un phénomène analogue. Mais en réalité, les faits décrits par ces deux auteurs sont EXACTEMENT INVERSES L'UN DE L'AUTRE puisque F. MICHAUD observe le gonflement au voisinage de la cathode tandis que DOUMER le constate à l'anode.

4. Recherches de A. Gillet SUR L'ÉLECTRODIFFUSION DANS LA GÉLATINE.

Dans une note parue en 1923 [4], M. A. GILLET étudie essentiellement la migration des ions dans un gel de gélatine à 10 % contenant 3 % de So^4Na^2 . Le courant est amené dans le gel au moyen de grandes électrodes de toile de platine, occupant toute la section du gel soit 57 sur 35 m/m. L'électrolyse est faite à basse tension (3,5 V) pendant 6 à 12 heures ; environ 0,008 Equiv.

gr. est décomposé. Après l'expérience, le bloc de gelée est découpé en tranches parallèlement aux électrodes, les divers constituants sont dosés, les courbes de concentration équivalente sont établies en fonction de la distance aux électrodes. « La répartition des différents ions, montre que les atomes de Na quittent l'anode » comme une troupe en rangs serrés « et viennent tous défiler à la cathode, pour se disperser ensuite par diffusion, tandis que les radicaux So^4 semblent prendre leurs distances à partir de la cathode, sans que les derniers rangs s'en éloignent, et serrent leurs rangs contre l'anode, sans venir prendre contact avec elle ».

« La vitesse des cations varie énormément avec la densité du courant, alors que celle des anions n'en paraît pas dépendre : un corollaire de ce fait est que les « nombres de transports » (que l'on peut déduire aisément de nos résultats) varient beaucoup : de 0,393 à 0,167 pour So^4 par exemple, pour des densités de courant variant du simple au double... »

Pour éviter les redites, nous ne rapporterons pas ici la suite des constatations expérimentales de M. GILLET, elles seront exposées au chapitre VI, § 48, où nous en donnerons l'interprétation : ce qui a été relaté suffit à montrer que la migration des ions dans l'électrolyse des gels de gélatine est absolument anormale, et qu'elle se montre entièrement dissymétrique au même titre que les déformations polaires observées par d'autres expérimentateurs.

5. Expériences de Chanoz et P. Ponthus SUR L'ÉLECTROLYSE DE LA GÉLATINE BICHROMATÉE [5].

Le phénomène (1) décrit par ces auteurs ne paraît pas pouvoir être assimilé au moins directement à ceux que nous avons envisagés jusqu'ici. Une solution de gélatine à 10 % contenant du $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ au taux de N/500, est coulée dans des tubes en U, a, b, c, qui, après gélification, sont renversés et unissent en pont deux à deux des verres 1, 2, 3, 4... remplis d'une même solution aqueuse N/500 de bichromate. Le courant électrique amené par des électrodes de platine traverse, de gauche à droite, la chaîne ainsi formée. 1° On constate au bout d'un certain temps que tous les tubes de gélatine sont intacts, sauf le tube a placé à l'extrême gauche : la branche gauche du tube a qui plonge dans le verre

(1) Ces auteurs ont décrit également des phénomènes périodiques (18) dans l'électrolyse de la gélatine additionnée de ferrocyanure de K, dont le mécanisme paraît se rapprocher de celui des anneaux de Liesegang. Nous n'avons pas en vue ce phénomène particulier.

anodique se décolore de gauche à droite, comme si la liqueur orange bichromatée, imprégnant la gélatine, était entraînée par le courant électrique. La surface de séparation orange-incoloré est extrêmement nette, normale au champ. 2° Plus tard, une deuxième zone, orange foncé, pénètre dans le tube *a* et chemine aussi de gauche à droite, mais avec une vitesse réduite, de sorte que se succèdent dans le tube trois zones : rouge foncé, incolore, orangée, qui cheminent vers l'orifice cathodique. Lorsque la dernière y est parvenue, on constate bientôt que le même processus se reproduit dans le tube 2, puis dans le tube 3 ; on peut d'ailleurs produire le phénomène d'emblée dans un tube quelconque, en versant quelques gouttes d'acide chromique dans un des verres, aussitôt, le processus se déroule dans le tube directement en aval (par rapport au sens du courant) ; la conductivité est très réduite dans la zone décolorée, et au contraire accrue dans la zone rouge ; d'autre part, dans la zone décolorée la gélatine est nettement déshydratée. Les auteurs ne donnent pas d'explication du phénomène ; tout se passe, disent-ils, comme si la région acide était le siège d'une électro-osmose négative, moins intense que l'électro-osmose de même signe de la solution saline initiale.

5 bis. Travaux de Von P. Happel, R. Ed. Liesegang et O. Mastbaum.

Ces auteurs ont fait quelques observations de grand intérêt relatives à la diffusion des électrolytes à partir de gouttes d'acide et d'alcali déposées sur un gel à proximité l'une de l'autre.

Il s'établit alors des courants de diffusion très apparents analogues à ceux dont on suppose l'existence dans la formation des anneaux de LIESEGANG. La superposition d'un champ d'électrolyse à ce phénomène détermine une accélération de la diffusion, stigmatisée par une ovalisation des tâches. Au cours de ces expériences et d'autres où ils font diffuser divers électrolytes en gélatine tournesolée, ces auteurs constatent la formation de zones de gonflement au voisinage des électrodes et d'une zone intermédiaire de dégonflement (1).

6. Expériences de M^{lle} S. Veil.

Un des derniers travaux en date sur l'électrolyse des gels de

(1) Le mémoire dont nous venons d'avoir communication au moment du tirage de ces épreuves signale que cette zone est isoélectrique.

gélatine est celui de M^{lle} S. VEIL, qui en fait une étude assez détaillée [6] :

Le dispositif expérimental utilisé par l'auteur a le mérite d'être simple et de se prêter à une observation facile : une solution de gélatine à 10 % est coulée sur lame de verre. Lorsque le gel est pris, on lui applique le courant par des électrodes métalliques, à bords soit rectilignes et parallèles, soit circulaires et concentriques (l'électrode centrale étant réduite à une simple pointe de platine). Examinant la préparation après électrolyse, l'auteur fait une série de constatations que nous résumons ci-dessous : au voisinage de la cathode le gel subit un gonflement important (œdème cathodique) en même temps qu'il perd sa transparence (1) ; plus loin, il est légèrement déprimé, tandis qu'à sa partie moyenne son état ne paraît pas altéré ; plus loin vers l'anode son niveau subit une dépression marquée et étendue pour se relever finalement contre l'anode.

L'incorporation au gel de solutions colloïdales, ou de diverses matières colorantes, détermine par suite d'inégalités de migration, l'apparition de stries. L'auteur a publié (7) un enregistrement microphotométrique de la migration du bleu de méthylène que nous décrirons et interpréterons au § 49.

Par l'addition d'indicateurs colorés l'auteur a mis en évidence entre une électrode et l'autre des sauts brusques du pH accompagnant les déformations du gel : l'œdème cathodique est fortement alcalin, la dépression anodique est franchement acide.

En même temps que le gel subit ces déformations, il présente des variations considérables de conductivité. Celle-ci croît au début, passe par un maximum pour décroître d'abord rapidement, puis beaucoup plus lentement, et devenir au bout de plusieurs heures pratiquement nulle.

La courbe d'intensité, en fonction de la tension appliquée, offre une allure absolument irrégulière, elle obéit au début à la loi d'Ohm, puis l'intensité augmente beaucoup moins vite que la tension.

Dans un autre travail [8] sur « quelques oxydations anodiques au sein de la gélatine », le même auteur électrolysant un gel de gélatine avec anode oxydable (Ni, Cu, Pb) constate la formation d'un précipité, soit à la limite de l'œdème cathodique, soit en deçà ; elle suppose que, dans cette région « hautement réductrice », les produits d'oxydation se trouvent ramenés plus ou

(1) L'auteur, à la suite d'un examen de cette zone par spectrographie X, attribue ce changement d'aspect à une modification de structure du gel.

moins à l'état métallique avec inversion de polarité, ce qui les force à rebrousser chemin.

L'auteur a publié (1) encore sur ce sujet d'autres travaux de moindre importance relatifs à la répartition du champ électrique dans le gel, qui confirment ces résultats d'ensemble ; elle n'en a pas fourni, que nous sachons, d'interprétation.

7. Caractères généraux des phénomènes d'électrolyse de la gélatine.

Il est mal commode, au terme de cet exposé, de donner une synthèse et une classification des faits expérimentaux qui viennent d'être résumés ; pourtant dans leur diversité ils présentent un caractère général qu'on trouve particulièrement en évidence dans les expériences de DOUMER, MICHAUD et S. VEIL : le développement de zones d'hydratation et de déshydratation qu'il faut évidemment rattacher à des *déplacements aqueux par électro-osmose*. Ces mouvements de liquide interstitiel déterminent une hétérogénéité du gel, il s'agit d'en montrer les conséquences au point de vue de la répartition des ions et de déterminer s'ils peuvent à eux seuls expliquer les anomalies de migration des ions dans les expériences de GILLET et la libération d'acide ou d'alcali à distance des électrodes comme l'affirme WEISS.

8. Rappel des lois de l'électroosmose.

Nous sommes ainsi amené, en vue de résoudre ces questions, à résumer brièvement les lois de l'électro-osmose et à rappeler les travaux concernant son développement dans la gélatine. Cette étude trouve d'autant plus directement sa place dans ce chapitre que l'électroosmose est une forme d'électrolyse effectuée dans des conditions expérimentales permettant d'apprécier la quantité de liquide transporté.

L'électroosmose, étudiée primitivement dans des diaphragmes poreux (REUSS [9], WIEDMAN [10], QUINCKE [11]), est attribuée aux charges superficielles de la paroi dont l'origine peut être très diverse. Le liquide interstitiel est polarisé sous l'action de cette charge superficielle, les ions de signe contraire à la paroi forment avec celle-ci une double couche d'Helmholtz, et on peut considérer que la veine liquide est pour ainsi dire enveloppée par une gaine chargée, qui, lorsqu'on la soumet à un champ

(1) Nous n'avons pas en vue dans ce travail des phénomènes de stratification décrits par cet auteur (dans l'électrolyse de gels chargés de carbonates alcalins (19)).

électrique, se déplace en entraînant tout son contenu liquide, d'où production d'un flux d'électrofiltration.

Appelons d l'épaisseur de la double couche, σ sa charge superficielle, η la viscosité moyenne de l'eau dans l'intervalle des deux couches.

Sous l'influence du champ, la couche mobile se déplace et acquiert une vitesse moyenne v telle que la force de frottement visqueux qui en résulte par unité de surface $f = \frac{\eta v}{d}$ est égale à la force f exercée par le champ sur le même élément : $f = E \sigma$, d'où :

$$v = \frac{E d \sigma}{\eta} \quad (1).$$

En appelant s la surface utile du diaphragme, c'est-à-dire la surface à travers laquelle s'effectue effectivement le flux liquide, le débit à travers le diaphragme est :

$$\Delta = v s = \frac{E d \sigma s}{\eta} \quad (2).$$

En considérant les deux feuillets de la couche double comme formant les armatures d'une condensateur plan, la différence de potentiel ζ entre les deux couches est exprimée par :

$$\zeta = \frac{4 \pi \cdot d \cdot \sigma}{E}$$

En appelant ε le pouvoir inducteur spécifique on peut évaluer $d \cdot \sigma$ en fonction du débit d'après la relation (2).

$$\zeta = \frac{4 \pi \eta}{\varepsilon E} \cdot \frac{\Delta}{s} \quad (3)$$

Appelons c la conductivité du diaphragme garni de liquide et I l'intensité totale dans la section totale S du diaphragme.

$$\text{Le champ } E = \frac{I}{S c}, \text{ d'où } \zeta = \frac{4 \pi \eta \Delta}{\varepsilon} \cdot \frac{S c}{I s}$$

On peut considérer le diaphragme comme un diélectrique de section S percé par des pores emplis de liquide de surface d'ensemble s utilisable pour la conductivité.

Alors $\frac{s}{S c}$ représente la conductivité k du liquide interstitiel pur ; en faisant cette substitution on obtient, en multipliant le second membre par $9 \cdot 10^4$ pour obtenir ζ en volts :

$$\zeta = \frac{4 \pi \eta \Delta k}{\varepsilon I} \cdot 9 \cdot 10^4 \quad (4)$$

qui représente la forme donnée à la formule d'HELMOLTZ par SMOLUCHOWSKI.

9. Travaux de J. Perrin.

Ainsi que l'a fait remarquer M. J. PERRIN [12], les mailles du système réticulaire que forme un gel, peuvent être assimilées à un corps poreux. On peut leur appliquer les lois générales d'électrofiltration. Le débit d'électroosmose croît avec la charge de la paroi poreuse, elle croît aussi proportionnellement au champ électrique qui lui est appliqué ; le sens du flux est déterminé par le signe de la paroi ; lorsque celle-ci est positive, la veine liquide chargée négativement est entraînée vers le pôle +, on dit que l'électrofiltration est positive ; lorsque la paroi est négative, le flux est dirigé vers le pôle -, on dit que l'électrofiltration est négative. Le phénomène a été étudié dans de nombreuses préparations, gels, poudres, diaphragmes de constitutions diverses, par J. PERRIN, qui a montré en particulier le rôle très important joué par les ions hydriques H^+ et OH^- dans la détermination du signe de la paroi. En général plus la réaction devient acide, plus la paroi est chargée positivement. Certaines parois restent pourtant toujours négatives, même lorsque le milieu devient très acide, leur charge diminue, mais ne s'inverse jamais, c'est le cas de la silice, de la gélose. Dans l'autre cas, le signe s'inverse et devient positif, lorsque l'acidité ionique est suffisante, c'est le cas de la plupart des diaphragmes : alumine, naphthaline, soufre, etc. ; un exemple très particulier de ces diaphragmes de signe inversable est celui de la gélatine dont la molécule amphotère change de signe à un pH bien déterminé, celui du point isoélectrique.

Dès 1904, J. PERRIN avait montré que l'électroosmose dans un diaphragme de gélatine est positive en milieu acide et négative en liqueur alcaline.

Nous n'insisterons pas ici sur les travaux de F. CHOUKROUN [13] qui n'a pas étudié directement l'électroosmose dans les gels de gélatine, mais plutôt l'action de la gélatine sur l'électroosmose à travers divers diaphragmes.

10. Travail de B. N. Gosch [14].

Il a été fait en vue de contrôler l'existence d'un deuxième point isoélectrique de la gélatine aux environs de pH 8. Les mesures de vitesse d'électroosmose qu'il fournit ne permettent pas de déterminer le débit, elles ne montrent aucun minimum aux environs de pH 8.

11. Travaux de Glixelli et Stoltzman.

Ces auteurs, dont l'un des deux a consacré plusieurs études à l'électrofiltration dans des gels minéraux [15], ont appliqué la même méthode et adapté leur appareil à l'étude de la gélatine [16] dont ils mesurent l'électroosmose en fonction de la concentration et du pH dans des diaphragmes acidifiés par des quantités croissantes d'HCl. Le gel est coulé dans un tube en « U », rodé à ses extrémités, auxquelles viennent s'adapter deux électrodes impolarisables, cuivre, sulfate de cuivre dont l'une, étanche, est munie d'un capillaire pour la mesure du débit d'électroosmose. A partir de ce débit, de la conductivité du gel et de l'intensité du courant à travers le diaphragme, l'auteur calcule, d'après la formule d'HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI, la valeur du potentiel électrocinétique ζ , c'est-à-dire du potentiel entre les feuillettes de la couche double, auquel la théorie classique attribue le déplacement du liquide interstitiel sous l'action du champ.

Les mesures publiées par les auteurs montrent que le débit d'électroosmose augmente lorsque le pH s'écarte du point iso-électrique, mais que le coefficient d'augmentation diminue au fur et à mesure que le pH s'abaisse. D'autre part, à pH égal le débit d'électroosmose augmente lorsque la concentration en gélatine diminue, mais le taux d'augmentation croît rapidement lorsque la concentration du gel s'abaisse.

Le potentiel électrocinétique suit ces variations du débit, c'est-à-dire qu'il augmente lui aussi considérablement lorsque la concentration diminue. Ce résultat est en contradiction au moins apparente avec l'hypothèse de la couche double. GLIXELLI et STOLTZMAN discutent très complètement la validité de cette hypothèse suivant qu'on choisit au sujet de la constitution du gel la conception de NORTHROP et KUNITZ [21] ou celle de EGGERT et RETSTÖTTER [22].

Les auteurs remarquent en outre que, malgré les difficultés d'accorder la théorie de la couche double avec les données expérimentales, les valeurs du potentiel électrocinétique pour des gels à 1 % sont en accord remarquable avec celles que LOEB a calculées d'après les vitesses de cataphorèse de particules de colloïdion recouvertes de gélatine ou avec les valeurs déduites par TISELIUS de la cataphorèse de particules d'ovalbumine.

En résumé, l'électrolyse de gels de gélatine a fait l'objet d'expériences fragmentaires qui n'ont pas reçu d'interprétation satisfaisante et d'autre part la théorie classique ne rend pas compte

quantitativement des phénomènes d'électroosmose dans la gélatine.

Le but de ce travail est de faire une étude systématique du phénomène d'électrolyse et d'en donner une interprétation théorique capable d'expliquer ses divers aspects et aussi d'interpréter les travaux des auteurs qui nous ont précédés.

Pour aborder cette étude, une méthode de mesure du pH appropriée aux gels de gélatine devait être recherchée, ce qui fut l'objet du chapitre II.

Notre étude expérimentale systématique est exposée aux chapitres III et IV.

L'interprétation de nos résultats et de ceux de nos devanciers est donnée aux chapitres V et VI.

Le chapitre VII est consacré à la mesure de l'électrofiltration.

Les résultats de cette étude nous conduisent à proposer pour l'électrofiltration une théorie fondée sur l'hydratation des ions exposée au chapitre VIII.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE PREMIER

- [1] WEISS (G.). — *C. R. Soc. Biol.*, 3 10^e S^{ie}, p. 646.
 - [2] DOLMER (E.). — *Ann. Electrobiol.*, avril 1914, p. 217.
 - [3] MICHAUD (F.). — *C. R. A. S.*, 1923, 176, p. 1217 ; 1923, 177, p. 30 ; 1924, 178, p. 993. *J. Chem. Phys.*, 1924, 21, p. 386.
 - [4] GILLET (A.). — *C. R. A. S.*, 1923, 177, p. 261.
 - [5] CHANOSZ et PONTIUS. — *C. R. Soc. Biol.*, 1934, 115, p. 522.
 - [6] VEIL (S.). — *Journ. Phys. Rad.*, 1933, p. 362.
 - [7] VEIL (S.). — *C. R. A. S.*, 1931, 193, p. 768.
 - [8] VEIL (S.). — *C. R. A. S.*, 1934, 198, p. 768 ; 1933, 200, p. 550.
 - [9] REUSS. — *Men. Soc. Imp. S. Nat.*, Moscou, II, p. 332, 1808.
 - [10] WIEDMANN. — *Ann. der Phys. u Chem.*, 1861, 113, p. 513.
 - [11] QUINCKE. — *Ann. der Phys. u Chem.*, 1879, 7, p. 337.
 - [12] PERRIN (J.). — *J. Ch. Phys.*, 1904, 2, p. 601.
 - [13] CHOUCCRON (S.). — *J. Ch. Phys.*, 1923, t. 20, p. 352 et p. 411.
 - [14] GOSH (B. N.). — *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 1250.
 - [15] GLIXELLI et WIERTELAK. — *Koll Zeitsch.*, 1928, XLV, 43, p. 197.
 - [16] GLIXELLI (S.) et STOLTZMAN. — *Rocznicki Chem.*, 1931, II, p. 690-703.
 - [17] GLIXELLI (S.). — *Anz Akad Wiss Krakau*, 1917, 102, 28.
 - [18] CHANOSZ et PONTIUS. — *C. R. Soc. Biol.*, 1933, 112, 475.
 - [19] VEIL (S.). — *C. R. A. S.*, 1934, 198, 258.
 - [20] HAPPEL (V.), LIESEGANG (R. Ed.) et MASTBAUM (O.). — *Koll. Zeits.*, 1929, 48, p. 80-82 et 252-254.
 - [21] NORTHROP (J. H.) et KUNITZ (M.). — *J. Phys. Chem.*, 1931, 35, 162.
 - [22] EGGERT (J.) et REITSTÖTTER (J.). — *Z. phys. Chem.*, 1926, 123, 363.
-

CHAPITRE II

MESURE DU pH DANS LES GELS DE GÉLATINE

12. — Il était indispensable, avant d'entreprendre ce travail, de posséder une technique éprouvée de détermination du pH applicable à des *gels concentrés*. De telles mesures ont été pratiquées dans des *solutions diluées* de gélatine par les méthodes électrométriques aussi bien que par les indicateurs colorés mais les opinions sont partagées au sujet de la valeur des différents procédés :

D'après E. BILLMAN [1] les écarts entre les indications de l'électrode à quinhydrone et celles de l'électrode à hydrogène sont peu importants dans les solutions albumineuses, ce qui constitue une indication favorable à l'emploi de la quinhydrone (1) ; les résultats de J. M. KOLTHOFF [2] tendent pourtant à limiter son utilisation à des solutions de pH inférieur à 6. D'après YOSHIMURA [3], on constate des écarts sensibles entre les deux méthodes dans les solutions d'acides aminés, et surtout dans le plasma sanguin, ces différences seraient dues à la formation d'hydroquinone.

Les recherches de R. J. HARTMANN et FLEISCHER [4] sur la mesure du pH dans les solutions de gélatine, concluent à la non concordance entre l'électrode à quinhydrone et la méthode colorimétrique. J. C. et Mc MALONE [5] constatent simplement que l'électrode de verre donne des valeurs stables et reproductibles, ils préfèrent ce procédé au procédé colorimétrique bien qu'il ne soit pas à proprement parler une mesure de l'activité des ions H.

Enfin J. PETROFF et A. PASSINSKI [6] comparent les indications de l'électrode de verre prise comme référence avec celles des électrodes à hydrogène et à quinhydrone d'une part et avec

(1) C'est d'après cette indication que GLINELLI et STOLTZMAN se sont servi de cette électrode pour déterminer le pH de leurs solutions (1 à 12 %).

celles des indicateurs colorés d'autre part. Lorsque les solutions de gélatine sont additionnées de tampons, ils constatent un écart maximum de 0,01 pH avec les premières, de 0,05 pH avec les deuxièmes. Ces différences deviennent beaucoup plus importantes en gélatine non tamponnée surtout lorsqu'elle est impure, elles atteignent alors respectivement 0,25 et 0,50 pH.

Ces résultats nous ont amené à refaire pour la gélatine une étude comparative des résultats des différentes méthodes de mesure du pH, y compris celle de l'électrode d'Antimoine, recherche qui se montrait d'autant plus nécessaire que nous avions à déterminer le pH de gels concentrés alors que les auteurs précités avaient expérimenté sur des solutions de concentration inférieure à 1 %. A cet effet 1.000 cc. d'une solution de gélatine à 10 % rendue isoélectrique par notre procédé d'électrolyse (v. § 43) est distribuée en 10 portions de 100 cc. ; dans chacune d'elles, on ajoute les quantités respectives suivantes d'HCl ou de NaOH N/1 :

I		Aucune addition de HCl ni Na OH.			
II		HCl	2 cc.	VI	 Na OH 0,5 cc.
III		—	4 cc.	VII	 — 1,1 cc.
IV		—	6 cc.	VIII	 — 1,8 cc.
V		—	8 cc.	IX	 — 2,2 cc.
				X	 — 3 cc.

L'homogénéité de chaque échantillon est assurée par un brassage prolongé après l'avoir porté quelques minutes au bain-marie à 60°.

13. Méthode colorimétrique.

Une série de solutions tampons a été préparée de 0,2 en 0,2 unités de pH depuis pH 1,5 jusqu'à 9. Suivant la région intéressée nous avons utilisé des mélanges de K Cl et H Cl ; Phosphates et H Cl ; Phosphates monodisodique et disodique ; Ac Borique et Na OH dans les proportions indiquées par CLARK et LUBBS.

Ces solutions ont été faites avec des produits commerciaux chimiquement purs, sans purification supplémentaire, et le pH de chaque échantillon a été déterminé à l'électrode à hydrogène.

Cette série de solutions a servi à constituer les gammes de virage relatives aux colorants suivants :

Dinitrophénol α	de pH 2 à 4,7	30 gouttes dans 5 cc.
Dinitrophénol β	— 1,7 - 4,4	30 —
Dinitrophénol γ	— 4 - 6	30 —
Bromophénol bleu	— 3,0 - 4,6	8 — —
Bromocrésol vert	— 3,8 - 5,4	8 — —
Rouge de méthyle	— 4,2 - 6,3	8 — —
Rouge de chlorophénol.	— 4,8 - 6,4	8 — —
Bromocrésol pourpre	— 5,2 - 6,8	8 — —
Paranitrophénol	— 5,2 - 7	30 — —

Chaque échantillon de gélatine est porté à la température de 50°, on en prélève plusieurs portions de 5 cc. qui sont mélangées dans des tubes avec les colorants appropriés en proportion égale à celle des étalons. Tous les tubes qui ont servi à mettre les étalons ou la gélatine avaient été préalablement calibrés.

Les lectures sont faites au moyen du comparateur de Walpole, avec compensation suivant la méthode ordinaire par un tube de gélatine pure, placé devant le tube étalon, et d'un tube d'eau distillée devant le tube de gélatine colorée.

On s'efforce d'évaluer le dixième d'intervalle entre deux tubes voisins, soit 0,02 unités de pH bien qu'on ne puisse probablement pas compter sur une appréciation plus grande que 0,03 à 0,04 unités. Afin d'éviter autant que possible toute auto-suggestion dans ces évaluations qui font jouer au maximum le coefficient personnel, on détermine à la suite l'un de l'autre les pH de tous les tubes correspondant à un même colorant, ainsi on ne risque pas d'être influencé dans la lecture pour un colorant donné par le chiffre obtenu, en utilisant le précédent. Les résultats sont consignés dans le tableau général.

14. Détermination du pH par l'électrode à hydrogène.

Les valeurs du pH obtenues par les différentes méthodes ont été comparées avec celles que fournit l'électrode à hydrogène en se servant de la technique suivante qui lui assure ses conditions de rigueur.

La solution de gélatine à 10 % est introduite à la température de 40° dans une électrode type Michaelis, une bulle d'hydrogène est formée comme habituellement autour du fil de platine, elle est amenée à parcourir de nombreuses fois les deux branches du vase, tandis que la température est maintenue aux environs de 40° par des immersions intermittentes au bain-marie.

Des mesures successives du potentiel montrent que la saturation, en hydrogène, de la solution et de l'électrode, est beau-

coup moins rapide qu'avec un liquide ordinaire : elle exige de 30 à 40 minutes.

Lorsque le potentiel mesuré à 40° paraît constant, on laisse refroidir le tube, tout en continuant à agiter la bulle autour de l'électrode. Par intermittence, on enlève le bouchon rodé pour rétablir la pression de l'hydrogène dans la bulle maintenue autour de l'électrode, et on complète le volume avec de la solution chaude, on rebouche, et on continue à agiter, jusqu'à ce que la solution devienne trop visqueuse. A ce moment, on laisse refroidir à la température ambiante (22°).

Les conditions de détermination correctes du pH sont, que la pression d'hydrogène dans la bulle soit bien d'une atmosphère, et que le gel comme l'électrode restent saturés d'hydrogène sous cette pression. La première condition est réalisée très sensiblement en immergeant momentanément dans l'eau chaude tout le tube, à l'exclusion de la bulle et de 2 ou 3 mm. de hauteur au-dessous de celle-ci. Le robinet de conduction étant ouvert, la pression s'équilibre très sensiblement dans la bulle, sans que la température de la gélatine qui entoure celle-ci se modifie beaucoup. On refroidit ensuite le tube à la température ambiante. Les mesures de potentiel qu'on peut faire un quart d'heure après cette dernière opération et une heure après, diffèrent en général de moins de 0,01 pH, ce qui prouve que le gel au voisinage de l'électrode peut être considéré comme saturé en hydrogène.

Il est inutile de souligner que cette méthode est très longue, et qu'elle n'a été mise en œuvre que pour comparer ses résultats avec ceux des autres méthodes.

15. Emploi de l'électrode d'antimoine.

L'électrode d'antimoine constitue sans conteste, là où elle est utilisable, une des méthodes électrométriques les plus commodes et les plus rapides de détermination du pH. A cause de son défaut de précision, on lui avait longtemps refusé droit de cité, mais VLÈS et ses collaborateurs [8] ont montré que, grâce au montage dit en différentiel, on obtient dans la détermination du pH une exactitude très largement suffisante pour la majorité des applications pratiques. Il était intéressant de déterminer si oui ou non cette électrode convient dans le cas de la gélatine.

Il ne pouvait être question pour ces essais d'utiliser l'appareillage de VLÈS qui ne se prête pas à l'étude d'un liquide gélifiable. Nous avons utilisé la méthode différentielle, en réunissant la liqueur étalon HCl n et le liquide expérimenté par un pont de

KCl saturé à contacts renouvelables. Ce dispositif donne avec des solutions tampons des résultats satisfaisants, la courbe d'étalonnage est rectiligne.

Malheureusement les déterminations dans la gélatine fondue donnent des valeurs qui évoluent lentement depuis un pH beaucoup plus élevé que la valeur fournie par l'électrode à hydrogène. vers une valeur nettement plus basse, cette évolution dure 15 à 20 minutes, il est impossible de saisir un palier quelconque dans la décroissance du potentiel. Sans doute n'a-t-on pas appliqué rigoureusement la méthode de VLÈS, ceci pourrait expliquer de légers écarts, mais non point des différences de plusieurs dixièmes comme celles qu'accuse le tableau comparatif ; aussi la méthode a-t-elle été écartée.

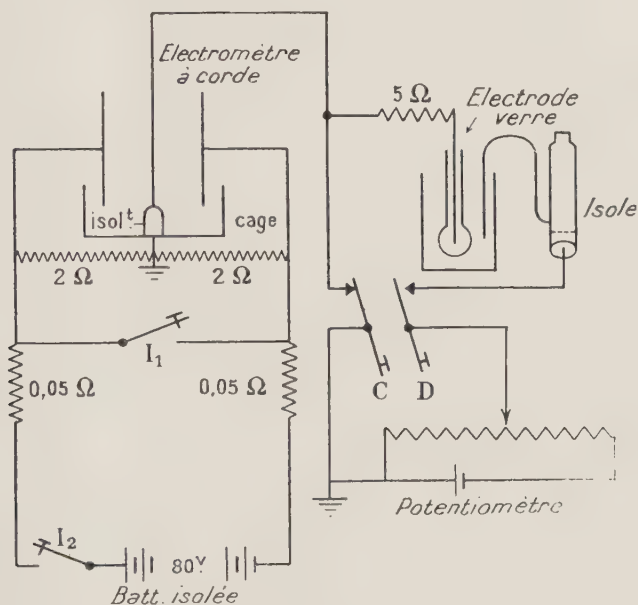


Fig. 2.

16. Electrode de verre.

Les mesures électrométriques ont été faites, comme pour les autres électrodes, par la méthode ordinaire d'opposition, mais en prenant comme indicateur de zéro, au lieu de galvanomètre, un électromètre à corde de WULF. Ce procédé est moins délicat et d'un maniement plus commode que la lampe électrométrique lorsqu'on se contente d'une approximation de 0,01 pH. Nous avons été amené à utiliser le montage représenté sur la figure 2.

qui évite au maximum le risque de détérioration de la corde : 2 résistances de $2\ \Omega$ sont intercalées entre chaque plateau et la cage, un interrupteur i_1 permet de court-circuiter les plateaux. La tension de 80 volts fournie par des accumulateurs de faible capacité est amenée sur ceux-ci par l'intermédiaire d'un interrupteur i_2 et de deux résistances de 50.000 ω ; lors de la première mise en tension on ferme i_1 , on écarte les plateaux d'au moins 5 m/m de part et d'autre de la corde, puis, après s'être assuré que celle-ci est réunie à la cage, on ferme i_2 et on ouvre i_1 , ce qui la fait dévier légèrement. En gardant l'œil à l'oculaire, on rapproche les deux plateaux jusqu'à arriver au maximum de sensibilité, tout en conservant à la corde une position stable. Finalement on ajuste la sensibilité à sa valeur maxima en tendant ou détendant la corde. Ce réglage est fait, une fois pour toutes : après usage on ferme i_1 et on ouvre i_2 ; il suffira pour remettre en service de manœuvrer les interrupteurs dans l'ordre inverse, l'appareil est toujours prêt à fonctionner immédiatement, ce qui est un sérieux avantage sur la lampe électrométrique.

De plus on est à l'abri d'autres inconvénients que peuvent présenter ces lampes, qui fournissent des mesures illusoires dès que la résistance de grille vient à s'abaisser en dessous d'une certaine limite.

Le montage de l'électrode demande lui-même des précautions ; en particulier, il est indispensable que la chaîne soit placée en connexion immédiate avec l'électromètre, de façon à éviter tout effet de capacité au cours du réglage de l'équilibre ; enfin pour que la corde ne soit jamais déconnectée, ce qui détermine un mouvement gênant dans les mesures de zéro, nous la réunissons en permanence à l'une des extrémités de la chaîne par l'intermédiaire d'une résistance de $5\ \Omega$. L'autre extrémité est réunie au potentiomètre par l'intermédiaire d'une clef D dont la position de repos correspond à l'interruption de courant (fig. 2).

La corde est réunie à la cage par une clef C qui, dans la position de repos, établit la connexion ; pour faire une mesure on ferme D, et immédiatement après on ouvre C, la corde dévie si le potentiel n'est pas ajusté ; on manœuvre le potentiomètre pour la ramener à la position zéro, dont on vérifie l'exactitude par des contacts brefs de C. Sans doute, pendant les instants très courts où D et C sont tous deux fermés, le circuit formé par la chaîne à mesurer et le potentiomètre est fermé sur $5\ \Omega$, mais à l'équilibre, les contacts sont indifférents puisque le F. E. M. de l'ensemble est nulle.

L'électrode est en forme de boule, soufflée dans le verre spé-

cial Corning 015 remplie comme liquide de référence par une solution de HCl + KCl de pH 1,32 contenant de la quinhydrone, et dans laquelle plonge un fil d'or poli.

La courbe d'étalonnage construite d'après les solutions tampons est rectiligne jusqu'au voisinage du pH 8 expérimenté. Pour la mesure l'électrode est plongée dans la gélatine fondue, l'équilibre est rapide, mais comme l'écart entre le potentiel mesuré à chaud ou à froid varie de 1 à 3 mv il faut laisser refroidir la solution qui se gélifie, ce qui complique beaucoup la suite des opérations : fusion et rinçage prolongé de l'électrode à l'eau très chaude. D'après le tableau comparatif, les résultats sont très voisins de ceux que donne l'électrode à hydrogène (écart maximum 0,04 pH).

17. Electrode à quinhydrone.

La technique appliquée ne se distingue pas de l'ordinaire : la quinhydrone en poudre est introduite dans la solution à 40°, on mélange avec l'électrode constituée par un fil d'or, qu'on suspend ensuite pour la mesure afin d'éviter qu'il ne soit en contact avec les parois.

L'équilibre est assez rapide, le potentiel ne varie guère pendant le refroidissement. Les mesures sont fidèlement reproductibles. Comme le montre le tableau de la fin de ce chapitre les valeurs du pH obtenues par cette méthode sont assez voisines de celles que fournit l'électrode à hydrogène, l'écart maximum est de 0,04 pH, il ne paraît pas systématique.

En vue de l'étude de la répartition du pH dans les gels soumis à l'électrolyse, nous avons expérimenté une méthode de détermination du pH à froid, à la surface d'un gel : la région où on doit faire la mesure est saupoudrée de quinhydrone, qu'on étend soigneusement avec l'électrode d'or, de façon que la surface en soit profondément imprégnée, puis on mesure le potentiel entre le gel (électrode au calomel KCl saturé) et l'électrode d'or qu'on appuie sur la surface au moyen d'une petite surcharge.

Les valeurs fournies par de telles mesures offrent une sécurité moindre que celles faites par la méthode ordinaire ; mais outre que l'erreur n'excède pas 2 à 3 millivolts, en répétant les mesures après avoir de nouveau fait pénétrer la quinhydrone par friction de l'électrode, on parvient à une valeur stable du potentiel, qui ne diffère guère de celle que donne l'autre méthode,

18. Résultats.

Les résultats de cette étude comparative sont réunis dans le tableau ci-dessous.

1° En ce qui concerne la méthode colorimétrique, certains colorants paraissent contre-indiqués pour différentes raisons : le bromophénol bleu donne des résultats très imprécis parce que sa nuance change beaucoup dans la gélatine où sa teinte alcaline est bleu gris alors qu'en solution aqueuse, elle est bleu pourpre.

Les nitrophénols donnent également une mauvaise précision, probablement parce que la gélatine étant déjà colorée en jaune, les différences de teintes sont moins facilement appréciables.

Les autres colorants : rouge de méthyle, bromocrésol vert, chlorophénol, bromocrésol pourpre, donnent des résultats assez concordants et s'écartent en général de moins de 0,1 pH des valeurs fournies par l'électrode à hydrogène.

2° L'électrode de verre et l'électrode à quinhydrone donnent des résultats s'écartant l'un de l'autre et des valeurs fournies par l'électrode à H d'en général moins de 0,04 pH.

A cause de sa commodité et de la possibilité de l'appliquer à la mesure du pH d'un gel à froid, l'électrode à quinhydrone a été employée presque exclusivement dans toute cette étude.

3° L'électrode à antimoine ne paraît pas utilisable dans les gels de gélatine à cause de l'erreur systématique qu'elle comporte.

Quantité d'Acide ou de Base en millimol. p. gr. gélatine	Electrode à H	Electrode à quinhydrone	Electrode de verre	Electrode à antimoine	Bromophénol bleu	Rouge de Méthyle	Bromocrésol vert	Dinitrophénol α	Dinitrophénol γ	Chorophénol	Br. Cr. pourpre	Para- nitrophénol
HCl 0.950	1.88	1.90		1.72					2.4			
0.800		2.92			3.6 à			3.5 à				
0.600	3.48	3.45	3.45	2.43	3.8		3.59	3.7				
0.400	3.87	3.88	3.90	3.16	4 à		3.94	3.7	3.8 à			
0.200	4.45	4.40	4.44	3.65	4.2 à		4.42	4.4 à	4.4 à			
0.	4.92	4.92	4.89	4.44	4.6			4.6	4.84 à			
NaOH 0.050	5.08	5.06	5.04	4.61		4.81	4.85		5.2			
0.110	5.30	5.32	5.34	4.84		5.03	5		5			
0.180	5.97	6.	6.02			5.42	5.20		5.2	5.37	5.30	
0.240	6.84	6.82	6.86	6.20		5.90			5.80	5.78	5.85	5.80
0.300	8.02	8.05				6.2				6.85	6.82	6.4 et 6.6
0.350	9.3		8.05	7.30								

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [1] BILLMAN (E.). — *Bull. Soc. Chim. France*, 41, 213, 1927.
- [2] KOLTKOFF. — *Physiol. Chem.*, 1925, 144, 259.
- [3] YASHIMURA. — *J. Biochem. Japan*, 1936, 23, 187-210.
- [4] HARTMAN (J.) et FISCHER. — *J. Phys. Chem.*, 1932, 36, 1136.
- [5] NALOME (J. O. et M. G.). — *J. Phys. Chem.*, 1933, 37, 219.
- [6] PETROFF (J.) et PASSINSKY (A.). — *J. Chim. Appl Russe*, 1935, 6, 165.
- [7] CLARK et LUBB. — Concentration en ions hydrogène.
- [8] VLÈS (E.) et VELLINGER. — *Arch. Phys. Biol.*, 1927, VI, 1, p. 38.
VLÈS (F.). — *Arch. Phys. Biol.*, 1927, VI, 2, p. 92.
GEX (M.). — *Arch. Phys. Biol.*, 1931, IX, 2, p. 110.
SWYNGEDAUE (J.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1937, 126, 42.

CHAPITRE III

ÉTUDE SYSTEMATIQUE DE L'ÉLECTROLYSE DES GELS DE GÉLATINE

19. Principe et description de la méthode utilisée.

L'observation d'un gel électrolysé directement entre électrodes métalliques met en évidence que tous les phénomènes se développent *à partir des électrodes*. Au contact de celles-ci se forment des produits à réaction acide à l'anode, basique à la cathode, dont la diffusion dans le gel joue certainement un rôle essentiel, puisque dans les régions éloignées des électrodes où il n'y a pas de diffusion, aucune modification ne s'opère dans l'état de gonflement, sauf très tardivement lorsque tout le reste de la préparation est altéré.

Pour dissocier le rôle du courant et celui de la diffusion des produits d'électrolyse à partir des électrodes, nous avons modifié légèrement la technique de M^{lle} VEIL rappelée au § 6 ; de plus, nous avons observé, dans la préparation de la gélatine, certaines précautions destinées à assurer l'homogénéité du gel.

La gélatine en feuilles du commerce est hachée et mise au bain-marie à 50°, pendant 1 ou 2 heures, dans de l'eau distillée au taux désiré. On mêle fréquemment, et lorsque la solution paraît homogène on la filtre dans un entonnoir à réchauffement pour éliminer les impuretés grossières qui s'y trouvent mêlées.

Le gel est formé en coulant la solution sur lames de verre ; il est particulièrement commode d'utiliser des lames de microscope bien calibrées (26/77 mm) que l'on place sur un plan rigoureusement horizontal, et de verser sur chacune d'elles une quantité déterminée de liquide, soit 5 cc., mesurés toujours à la même température de 50° ; on obtient ainsi une série de gels d'épaisseur uniforme (environ 2 m/m 5 au centre).

Après refroidissement, chacun d'eux est divisé en trois segments sensiblement égaux, par deux rigoles transversales de 4

à 5 m/m de largeur, obtenues en sectionnant et en extrayant au couteau toute l'épaisseur du gel (fig. 3 et suivantes).

On introduit dans ces rigoles quelques gouttes de solutions diverses au gré de l'expérimentation. On élimine ainsi tout phénomène d'électrode dans les zones de diffusion voisines des rigoles. Le courant est amené aux extrémités de la préparation par des mèches imbibées d'une solution décimale de Na Cl, plongeant dans un godet rempli de la même solution où aboutissent les électrodes de platine. L'intensité est réglée par potentiomètre aux environs d'un milliampère.

Cette technique a été simplifiée dans la suite, lorsque nous avons reconnu que cet artifice n'évitait pas toute diffusion et que, suivant le taux de chloruration du liquide qui imbibé les mèches, le gel subit à leur contact des gonflements ou des dégonflements plus ou moins importants. Ces phénomènes n'ont en réalité aucune influence sur ceux qui se développent au contact des rigoles, dans le fragment central; aussi est-il en général beaucoup plus simple et sans inconvénients d'amener le courant aux fragments extrêmes par de simples électrodes de platine ou même de papier d'étain.

Les résultats que nous allons exposer sont indépendants de la concentration en gélatine; ils sont particulièrement nets avec des gels de 3 à 10 %. Pour des concentrations inférieures à 1,5 % la dissociation du gel au contact des solutions masque les phénomènes intéressants.

En général, plus la concentration de l'électrolyte des gouttières est élevée, plus les déformations sont apparentes, avec la concentration N/100, ils sont déjà très visibles; nous avons utilisé en général des solutions N/10.

Pour plus de clarté, nous considérerons successivement les cas:

1° où l'électrolyte diffusant est neutre;

2° où l'électrolyte diffusant est un acide ou une base.

1° ELECTROLYSE DE GELS INTERROMPUS PAR DES GOUTTIERES GARNIES D'UN ELECTROLYTE NEUTRE.

20. A. Cas où le gel est neutre (pH 7).

La solution dans l'eau distillée de la gélatine commerciale utilisée avait un pH de 5,8, par addition de soude, on l'amène aux environs de la neutralité (pH 7,2).

Le phénomène est complètement différent suivant la concen-

tration en électrolyte du liquide des gouttières par rapport à la richesse ionique du gel.

1° GEL NEUTRE NON CHLORURÉ ENTRE RIGOLLES GARNIES D'UNE SOLUTION NaCl.N/10 .

Au bout d'une ou deux minutes de passage du courant, les extrémités du fragment central de gel commencent à se déformer : l'extrémité voisine de la cathode s'épaissit non pas au bord du gel, mais à 2 ou 3 m/m de celui-ci ; au contraire, l'extrémité la plus voisine de l'anode se déprime sur une ligne distante également de 2 à 3 m/m de la limite de section du gel (fig. 3 a).

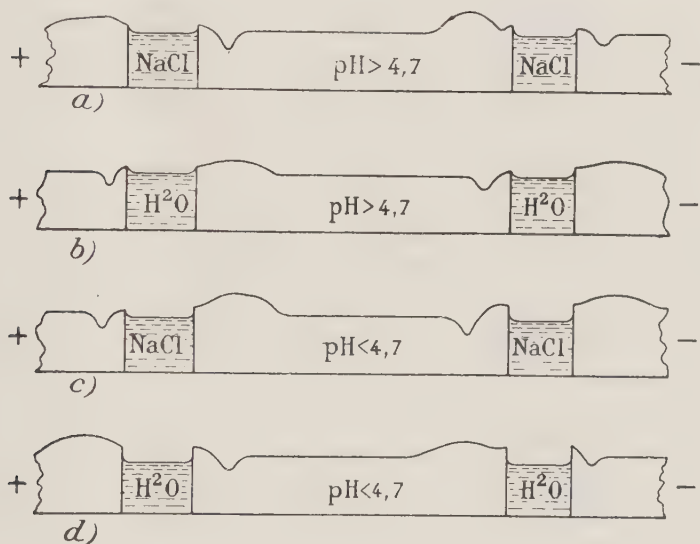


FIG. 3.

Si on poursuit l'expérience, on constate que le courant diminue progressivement, en même temps que la dépression s'accroît, puis brusquement, en quelques secondes, il se relève et se rétablit à sa valeur initiale ou à une valeur légèrement supérieure. On observe alors que la gélatine a fondu au niveau de la dépression où la température s'est élevée exagérément. Manifestement, l'élévation de la résistivité de la gélatine à ce niveau a déterminé un dégagement localisé de chaleur qui a provoqué la fusion.

Dans l'ensemble, le phénomène se résume en un gonflement à l'extrémité cathodique du gel, et un dégonflement à l'extrémité anodique. Nous dirons pour simplifier le langage qu'il y a *gonflement cathodique* et *dégonflement anodique*.

2° GEL NEUTRE CHLORURÉ ENTRE RIGOLLES GARNIES D'EAU DISTILLÉE.

Au contraire, si on dissout du NaCl dans la même gélatine à pH 7,2 avant de la couler, de façon à réaliser une concentration N/100 environ, les rigoles étant garnies d'eau distillée, au bout de quelques minutes d'électrolyse, on observe le phénomène exactement *inverse* du précédent : *gonflement anodique, dégonflement cathodique* (fig. 3 b).

3° GEL NEUTRE CHLORURÉ ENTRE RIGOLLES CHLORURÉES AU MÊME TAUX.

Aucun phénomène ne se produit aux zones de contact.

Ces expériences, reproduites avec différents sels : SO^4Na^2 , SO^4Mg , MgCl^2 , CaCl^2 , ont donné des résultats toujours identiques. Avec des non-électrolytes (urée-saccharose) les résultats sont les mêmes qu'avec l'eau distillée.

20 bis. B. Cas où le gel est acide ou basique. GOUTTIÈRES GARNIES DE SOLUTIONS NEUTRES.

Par l'addition d' HCl ou de NaOH , on prépare une série de gels dont les pH s'étageant de 2,5 à 11, sont déterminés par la méthode électrométrique à froid (quinhydrone) jusqu'à pH 9, au delà, par la méthode colorimétrique (méthode de GILLESPIE).

1° GELS BASIQUES. — Les résultats qualitatifs sont les mêmes que ceux obtenus avec les gels neutres (fig. 3 a, 3 b) ; toutefois pour les pH très alcalins, ils deviennent moins nets par suite de la désagrégation du gel.

2° GELS ACIDES. — Tant que le pH est supérieur à 4,7, point isoélectrique de la gélatine, les résultats sont les mêmes que ceux obtenus pour les gels neutres ou basiques (fig. 3 a, 3 b).

Lorsque le pH est inférieur à 4,7 les résultats sont inversés :

a) Si les rigoles sont garnies de solution de NaCl . N/1 ou N/10 on observe un *gonflement anodique* et un *dégonflement cathodique* (fig. 3 c).

b) Si elles sont garnies d'eau distillée et le gel chloruré même légèrement (N/1000), on obtient un *gonflement cathodique* et un *dégonflement anodique* (fig. 3 d).

Les résultats généraux de ces deux séries d'expériences se résument donc comme suit :

	Rigoles garnies Na Cl N/1 ou N/10	Rigoles garnies d'eau distillée
En gel de $p^H > 4,7$	fig 3 a Gonflement cathodique Dégonflement anodique	fig 3 b Dégonflement cathodique Gonflement anodique
En gel de $p^H < 4,7$	fig 3 c Dégonflement cathodique Gonflement anodique	fig 3 d Gonflement cathodique Dégonflement anodique

9.° ELECTROLYSE DE GELS INTERROMPUS PAR DES GOUTTIERES GARNIES D'ACIDES OU DE BASES.

21. A. Lorsqu'un gel de $pH < 4,7$ est électrolysé entre gouttières beaucoup plus acides que lui (gel à pH 3 ou 4, gouttières HCl N/10 ou N/100), les phénomènes ne diffèrent pas du cas où l'électrolyte est un sel (fig. 3 c).

Dans le cas où les concentrations d'acide ou d'alcali dans le gel et dans les gouttières sont voisines l'une de l'autre, aucun phénomène ne se produit ; dans le cas où la concentration est nettement plus faible dans la gouttière on se trouve ramené au cas de gouttières d'eau distillée.

B. De même lorsqu'un gel de $pH > 4,7$ est interrompu par une gouttière d'alcali suffisamment concentré, les phénomènes ne diffèrent pas du cas où la gouttière est garnie d'électrolyte neutre (fig. 3 a).

Mais lorsque de l'acide diffuse en gel plus alcalin que 4,7 ou lorsque de l'alcali diffuse en gel plus acide que 4,7 les phénomènes revêtent un aspect très particulier.

22. C. Electrolyse d'un gel de $pH > 4,7$ entre gouttières d'acides.

Pour plus de simplicité, partons d'une solution à 7,5 % de gélatine isoélectrique (v. § 46) dépourvue de toute impureté électrolytique que nous alcalinisons par addition de soude jusqu'aux environs de pH 7 (ce qui correspond environ à 0,23 millimol d'alcali par gramme de gélatine).

Le gel est coulé sur lame, des gouttières y sont creusées et garnies d'HCl N/10, et il est soumis à l'électrolyse avec le dispositif ordinaire.

Dès les premiers instants du passage du courant, le gel subit au voisinage immédiat de chacune des gouttières un gonflement important.

A l'extrémité cathodique, ce gonflement s'étend progressivement dans le gel au cours de l'électrolyse d'abord rapidement puis de plus en plus lentement (8 à 10 m/m au bout d'une heure). A l'extrémité anodique au contraire le gonflement reste limité à un bourrelet, qui s'étend seulement sur 5 à 6 m/m dans le sens des lignes de courant, et au delà duquel on voit se dessiner au bout de quelques minutes, une *dépression* nettement marquée.

Sans doute la formation de cette dépression anodique est conforme au résultat observé dans le cas de diffusion d'un sel neutre, mais elle présente des caractères absolument différents : au lieu de s'accroître sur place, et d'aboutir à une dessiccation complète, sur une étendue qui n'excède pas quelques millimètres, dans le cas actuel, la dépression est moins profonde (au maxi-

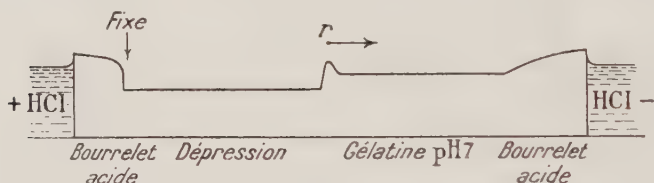


FIG. 4.

mum 1/4 de l'épaisseur totale) mais elle s'étend régulièrement et uniformément vers la cathode au fur et à mesure que l'électrolyse se poursuit (fig. 4).

La limite d'extension vers la cathode de cette zone de dégonflement anodique se présente comme une ligne fine, parfaitement rectiligne parallèle aux gouttières. La dénivellation est brusque entre le gel primitif et la zone déprimée : En coupe l'arête de séparation est marquée par un léger relief (r) comme si avant la phase de dégonflement, la gélatine subissait momentanément une courte période de gonflement. Lorsque l'électrolyse est faite en maintenant la tension constante l'extension de cette dépression s'effectue d'abord rapidement puis de plus en plus lentement.

A l'inverse de la dépression le *bourrelet anodique* formé au contact de la gouttière acide n'a aucune tendance à la *progression* ; en particulier, lorsque l'électrolyse s'effectue à intensité constante, sa limite cesse complètement de progresser 15 minutes environ après le début de l'expérience, la dénivellation

entre le bourrelet et la dépression anodique est absolument brusque, malgré la différence d'épaisseur de ces zones : la limite de séparation est rectiligne, abrupte, comme taillée au couteau.

Ces phénomènes se passent toujours de la même façon, quel que soit l'acide introduit dans les gouttières.

23. D. Electrolyse d'un gel de $\text{pH} < 4,7$ entre gouttières d'alcali.

Nous partirons également d'une solution de gélatine isoélectrique à 7,5 % acidifiée par addition d' HCl N/1 à raison de 0,3 millimol par gramme de gélatine sèche : le pH de cette solution est 4,12. Le gel formé sur lame est soumis à l'électrolyse, entre gouttières de NaOH N/10 . Les bords du gel s'imbibent de soude et subissent de chaque côté un gonflement important. A

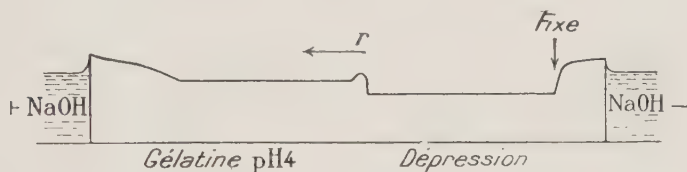


FIG. 5.

l'extrémité anodique, la zone de gonflement progresse lentement, mais continuellement ; au contraire, à l'extrémité cathodique, après une progression de 3 à 4 m/m, le bourrelet s'arrête, et on voit se développer au delà une zone de dégonflement limité (fig. 5) qui progresse dans des conditions absolument identiques à celles que nous venons de constater pour la dépression anodique dans l'électrolyse d'un gel de $\text{pH} > 4,7$: la limite de progression de la dépression, est marquée également par un léger relief, en général moins élevé que celui qui se forme à la limite de la dépression anodique ; le bourrelet formé au contact de la gouttière n'a ici non plus aucune tendance à l'extension et se stabilise à une longueur de 5 à 6 m/m environ 15 à 20 minutes après le début de l'électrolyse, pourvu que l'intensité reste constante.

Ici encore, l'aspect du phénomène est indépendant de la nature de l'alcali introduit dans les gouttières.

REMARQUE. — Si au lieu de partir de gélatine isoélectrique, on part directement de gélatine de commerce pour préparer les gels, on constate dans l'ensemble les mêmes phénomènes : mais les bourrelets de gonflement au contact des gouttières sont plus étendus. Si on augmente la teneur du gel en sels neutres en

ajoutant du KCl par exemple, on constate que les bourrelets envahissent la dépression, et qu'au delà d'une certaine concentration les dépressions anodique ou cathodique ne se forment plus.

24. Electrolyse directe des gels de gélatine entre électrodes de platine.

La formation des zones de dégonflement uniforme anodique ou cathodique est liée d'après les faits qui viennent d'être exposés, à la présence d'un acide *quelconque* du côté de l'anode, dans l'électrolyse d'un gel de $\text{pH} > 4,7$, ou à la présence d'un alcali *quelconque* du côté de la cathode dans l'électrolyse d'un gel de $\text{pH} < 4,7$.

On obtient donc dans tous les cas une dépression à dégonflement limité en électrolysant un gel de pH *quelconque* entre deux gouttières, l'une remplie d'un acide *quelconque* du côté de l'anode, l'autre d'un alcali *quelconque* du côté de la cathode. Lorsque le pH du gel est supérieur à 4,7, la dépression naît à partir de la gouttière acide anodique ; au contraire, lorsque son pH est plus acide que 4,7, la dépression naît à partir de la gouttière alcaline cathodique. C'est ce que vérifie l'expérience.

Or, ces conditions sont celles que réalise automatiquement l'électrolyse entre électrodes de platine. Les produits acides dégagés à l'anode jouent le rôle de la gouttière acide ; les produits alcalins dégagés à la cathode, jouent le rôle de la gouttière alcaline, aussi, quel que soit le pH initial du gel, son électrolyse entre électrodes de platine, détermine la formation d'une dépression à dégonflement limité, qui prend naissance à la cathode ou à l'anode suivant que le pH du gel est acide ou alcalin par rapport au point isoélectrique.

24 bis. Electrolyse d'un gel isoélectrique exempt de toute impureté ionique entre électrodes de platine.

Si on *électrolyse un gel isoélectrique*, à 7,5 % par exemple (1), entre électrodes de platine, ou entre gouttières, d'acide à l'anode, d'alcali à la cathode, il ne s'opère aucune modification dans le gel ; dans le cas d'électrolyse entre électrodes de platine, on n'observe même aucun bourrelet de gonflement ni à l'anode ni à la cathode. A condition de supprimer l'évaporation, le courant passe indéfiniment entre les électrodes sans déterminer dans le

(1) V. préparation, § 46.

gel aucune altération ni dans sa région moyenne, ni au voisinage des électrodes.

25. Electrolyse directe d'un gel isoélectrique contenant un électrolyte neutre.

Ajoutons à de la gélatine isoélectrique (1) (à 7,5 %) du NaCl de façon à y réaliser la concentration N/200, et électrolysons la préparation entre électrodes de platine. Après quelques minutes, on voit se former, à *partir de chaque électrode*, une dépression qui progresse exactement comme les dépressions anodique et cathodique, dans des gels alcalins ou acides, avec une vitesse constante, pourvu que l'intensité du courant soit maintenue invariable (fig. 6 a).

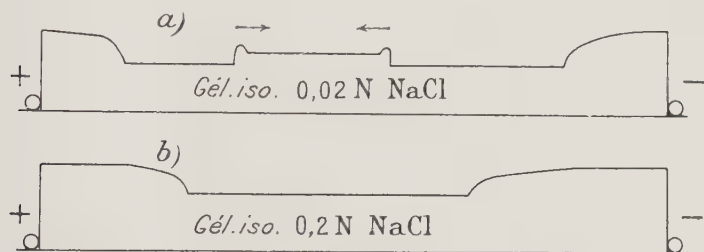


FIG. 6.

La vitesse d'extension de la dépression anodique est moins rapide que celle de la dépression cathodique. Les produits d'électrolyse s'accumulent au voisinage des électrodes et produisent un bourrelet de 5 à 10 m/m de longueur, il se forme donc dans le gel, à partir d'une des électrodes, 5 zones successives qui diffèrent par leur état de gonflement : bourrelets de gonflement au contact de chaque électrode, auxquels succèdent les deux dépressions séparées l'une de l'autre par une portion de gel inaltéré qui va en se raccourcissant au fur et à mesure que l'électrolyse se poursuit, et qui finit par disparaître complètement ; les zones sont séparées l'une de l'autre par des limites linéaires, rectilignes, parallèles aux électrodes, d'autant plus tranchées et fines que l'intensité du courant d'électrolyse est plus forte.

25 bis. Electrolyse de gels de pH isoélectrique très riches en électrolytes (fig. 6 b).

Si on augmente au delà d'une certaine valeur la concentration du gel en électrolyte, les bourrelets de gonflement s'étendent

trop rapidement, et les dépressions anodique et cathodique ne se forment plus. On observe le même résultat lorsqu'on diminue suffisamment le courant d'électrolyse.

25 ter. Electrolyse entre électrodes de platine de gels de pH peu écartés du point isoélectrique et moyennement riches en électrolytes neutres.

L'électrolyse de gels de pH voisins du point isoélectrique et contenant des impuretés salines, donnent des résultats qui peuvent, lorsque l'écart avec pH 4,7 n'excède pas 1 unité de pH au-dessus, ou 0,5 au-dessous, et lorsque la concentration en électrolytes neutres n'est pas trop élevée, se déduire par superposition des deux cas particuliers : *a*) gel dépourvu d'électrolyte neutre de pH différent du point isoélectrique ; *b*) gel isoélectrique contenant des impuretés salines. C'est ainsi qu'avec certaines gélatines du commerce, on observe la succession décrite par S. VEIL (1) : gonflement étendu au voisinage de la cathode suivi d'une légère dépression, à laquelle succède une portion de gel inaltéré, puis dépression anodique profonde et étendue, enfin relèvement du niveau contre l'anode : on reconnaît les 5 zones que nous venons de décrire dans le cas de gels isoélectriques salés, avec cette particularité que, dans le cas présent, le bourrelet cathodique est étendu, et la dépression cathodique est assez effacée en raison de l'écart du pH avec le point isoélectrique.

26. Electrolyse de la gélose.

Nous nous limitons dans ce travail à l'étude de l'électrolyse dans les gels de gélatine, pourtant il n'est pas superflu de jeter un regard rapide sur l'aspect de gels de gélose après électrolyse faite suivant la même technique des gouttières. On se rend compte ainsi des caractères très particuliers du phénomène dans le cas de la gélatine.

1° RIGOLLES GARNIES DE SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES NEUTRES.

Quel que soit le pH du gel (de 2,5 à 9) le résultat est le même que pour la gélatine alcaline : gonflement cathodique, dégonflement anodique. Le gonflement est caractérisé, dès les premières secondes de passage du courant, par une exsudation de très fines gouttelettes, disposées sur une droite parallèle au bord

(1) V. Chap. I, § 6.

du gel à 2 ou 3 m/m du bord. (Dans la suite les gouttelettes fusionnent, la disposition de l'exsudat devient irrégulière.)

Le dégonflement apparaît comme un pli très net en « V » localisé qui s'approfondit sur place.

A champ égal, ces phénomènes sont beaucoup plus marqués avec la gélosé qu'avec la gélatine.

2° RIGOLLES GARNIES D'EAU DISTILLÉE.

Quel que soit le pH du gel, tous les résultats sont inversés : On obtient un gonflement anodique et un dégonflement cathodique.

3° RIGOLLES GARNIES D'ACIDES ET DE BASES.

Les résultats sont les mêmes qu'avec des sels neutres, mais le dégonflement et l'exsudation sont moins importants ; on constate, en outre, si le gel a été coloré par un indicateur approprié, que la diffusion de l'acide sous l'action du courant s'effectue très rapidement à partir de l'anode, et envahit toute la préparation. De même la diffusion de l'alcali s'effectue rapidement à partir de la cathode. Il en est de même dans l'électrolyse entre électrodes de platine. *En aucun cas, il ne se forme de dégonflement analogue aux dépressions anodique et cathodique.*

Ces résultats peuvent se résumer dans le tableau suivant :

	RIGOLLES GARNIES DE		
	Sels neutres	Acide ou base	Eau distillée
Quelque soit le pH du gel	Gonflement cathodique Dégonflement anodique	Léger gonflement cathodique Léger dégonflement anodique	Gonflement anodique Dégonflement cathodique

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- SWYNGEDAUW (J.). — *C. R. A. S.*, 1934, 198, 2078.
 SWYNGEDAUW (J.). — *C. R. A. S.*, 1934, 199, 193.
 SWYNGEDAUW (J.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1937, 126, 1195.

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES DÉPRESSIONS

L'étude précédente a mis en évidence la formation de zones de dégonflement ou de déshydratation ; cette formation nous était apparue comme un des phénomènes les plus caractéristiques de l'électrolyse des gels au cours de la revue du premier chapitre ; son rôle semble primordial dans l'électrolyse. Les zones de dégonflement uniforme qui constituent les dépressions anodique et cathodique présentent en particulier des propriétés physico-chimiques remarquables que nous nous proposons d'étudier ; leur connaissance est d'ailleurs indispensable pour l'interprétation des phénomènes décrits aux chapitres I et III.

PROPRIÉTÉS DE LA DÉPRESSION ANODIQUE

27. — I. Vitesse d'extension.

Prenons un gel préparé à partir de gélatine isoélectrique, additionnée de soude. Des gouttières sont creusées à distance des extrémités et garnies d'HCl, le courant est amené aux segments extrêmes du gel par électrodes quelconques, papier d'étain, ou fil de platine. Si on maintient la tension constante (40 volts), on constate que la progression de la zone de dégonflement s'opère avec une vitesse d'abord rapide (1 m/m en une minute), puis de plus en plus faible (1 m/m en 15 minutes au bout de 20 minutes), en même temps l'intensité du courant d'électrolyse diminue rapidement de 5 ma au début à 0,5 ma après 15 minutes.

Si on maintient l'intensité invariable, cette vitesse de progression devient constante. Ce résultat est obtenu aisément en intercalant la préparation dans le circuit plaque d'une lampe à grille écran ; le déplacement de la limite de propagation de la zone de dégonflement est alors, aux erreurs de repérage près, proportionnelle au temps.

L'expérience suivante a été faite sur gel à 8,3 % de gélatine

préparé par addition de Na OH à raison de 0,20 millimol par gramme de gélatine isoélectrique sèche. Ce gel, dont le pH est 6,47, est électrolysé sur lame (5 cc. sur une lame de microscope 26/77 m/m), sous intensité constante de 1 milliampère. 15 minutes environ après que la zone déprimée a pris naissance, on repère sa position au moyen d'une épingle enduite de noir de fumée. Toutes les quinze minutes on fait un nouveau repère, tandis que le courant continue à passer avec la même intensité. Après une heure quinze minutes, on mesure au pied à coulisse les distances entre deux repères voisins et on constate qu'elles sont égales entre elles. La progression à partir du repère initial est donc uniforme, comme le montre le tableau ci-dessous.

Minutes	0	15	30	45	60	75
Millimètres	0	7	14,1	21,1	27,2	35,2

28. — II. Variations de la vitesse d'extension de la dépression suivant les conditions expérimentales.

1° Si on fait varier l'intensité du courant, on constate que la progression est proportionnelle à l'intensité. Sur une préparation identique à la précédente, au cours de quatre expériences successives, donnons à l'intensité les valeurs 0,25 ma pendant 60 minutes, 0,50 ma pendant 30 minutes, 1 ma pendant 15 minutes, 2 ma pendant 7 minutes 30 secondes ; marquons comme précédemment un repère à la limite de la zone isoélectrique après chaque période : la mesure de l'écart entre chacun des repères donne la même valeur de 7 m/m pour les quatre segments.

2° La vitesse d'extension est d'autant plus grande, à intensité égale et à pH égal, que la gélatine est moins concentrée. C'est ce que montre l'expérience suivante :

Une solution mère de gélatine est préparée à partir de gélatine isoélectrique à environ 25 % par addition de 0,20 millimol de NaOH par gramme de gélatine.

Cette solution est diluée deux fois successivement au 1/3 ; on obtient finalement trois solutions dont les concentrations sont comme 9, 3, 1, contenant la même quantité de soude par gramme de gélatine sèche et toutes trois au même pH 6,47. On en forme sur lame trois gels qui sont électrolysés sous la même intensité 0,5 ma. Le tableau suivant donne les temps nécessaires au parcours de la même longueur de 28 m/m, le rapport $\frac{\text{temps}}{\text{concentration}}$

et le champ, dans la portion de gel non dégonflé (voir détermination du champ § 30).

Concentration du gel en % de gélatine sèche	Intensités	Longueur parcourue par la dépression	Temps en minutes	Temps	Champ
				Concentration	
23,8	0,5 ma	28 m/m	314	13,6	0,685
7,8	0,5 ma	28 »	120	15,4	1,030
2,75	0,5 ma	28 »	45	16,38	2,270

Remarquons que les chiffres rapportés à la colonne V représentent non seulement le rapport temps à concentration en gélatine, mais aussi, à une constante près, le rapport temps à teneur en alcali de 1 cm³ de gel, puisque celle-ci est proportionnelle à la concentration en gélatine.

La valeur de ce rapport n'est que grossièrement constante ; mais il faut tenir compte de ce que la quantité de gélatine coulée effectivement sur la lame est d'autant plus inférieure à 5 cc. que la gélatine est plus concentrée, à cause de la quantité relativement importante de solution qui adhère aux parois de la pipette par suite de la viscosité, de sorte que la quantité de gélatine par m/m de longueur de lame n'est pas exactement proportionnelle à la concentration, mais augmente moins vite que celle-ci, ce qui explique que les rapports soient d'autant plus faibles que la gélatine est plus concentrée.

3° *La vitesse d'extension, à intensité égale et à concentration égale en gélatine est d'autant plus faible que la quantité d'alcali ajoutée est plus grande.* Prenons trois solutions de gélatine iso-électrique de même concentration contenant respectivement 0,1, 0,2, 0,3 millimol de soude par gramme de gélatine sèche ; soumettons-les à l'électrolyse entre gouttières acides, en repérant comme précédemment la limite de dépression, nous constatons que *la vitesse d'extension de la zone déprimée est à peu près inversement proportionnelle à la concentration en alcali*, comme le montre le tableau ci-joint pour un gel à 7,8 %.

Concentrations en soude	pH	Extension de la dépression après 30'
0,1 millimol/gr-G	5,66	27 m/m,2
0,2 millimol/gr-G	6,57	13 m/m,7
0,3 millimol/gr-G	8,05	9 m/m

4° A égalité d'intensité, de concentration en gélatine et de concentration en alcali : la vitesse d'extension de la dépression est indépendante de la nature de l'alcali ajouté.

Si on électrolyse en série trois gels de même concentration, alcalinisés par des quantités équivalentes de KOH, NaOH, LiOH, on trouve la même longueur de dépression dans les trois préparations, mais les champs ne sont évidemment pas les mêmes (voir tableau § 32).

5° Enfin la vitesse d'extension de la dépression est absolument indépendante de la nature et de la concentration de l'acide introduit dans les gouttières (celui-ci ne modifie que l'étendue du bourrelet), elle est la même lorsque l'électrolyse est faite entre électrodes de platine, ainsi qu'il est facile de le vérifier en électrolysant entre fils de platine une lame comportant une gouttière garnie d'H Cl. La vitesse d'extension des deux dépressions est exactement la même.

Si nous cherchons à synthétiser l'ensemble de ces résultats, nous pouvons les résumer en disant que la vitesse d'extension de la dépression anodique est proportionnelle à l'intensité du courant et inversement proportionnelle au nombre de molécules d'alcali combinées à la gélatine, par cm^3 de gel. Autrement dit, le volume dégonflé par seconde par le passage d'un courant donné est proportionnel au quotient intensité/charge du gel, il est indépendant de la nature de l'ion alcalin combiné à la gélatine et de la nature de l'acide placé dans les gouttières.

29. — II. Dégonflement.

Nous avons déterminé à l'aide du sphéromètre la différence d'épaisseur entre le gel primitif et la dépression anodique ou cathodique, en utilisant comme indicateur de contact un procédé électrique simple : le gel d'une part et le sphéromètre d'autre part sont réunis respectivement à la corde et à la cage de l'électromètre à corde de WULF, dès que le contact se produit entre la pointe du sphéromètre et le gel, la corde, jusque là hésitante, est brusquement déviée et fixée. L'épaisseur est mesurée avant et après l'électrolyse en des points précis repérés sous la lame par des traits tracés au diamant. La différence d'épaisseur avant et après l'électrolyse donne d le dégonflement. L'épaisseur totale du gel D est déduite en soustrayant des mesures précédentes l'épaisseur de la lame. Pour que de telles mesures offrent quelque signification, il importe de prendre les plus grandes précautions pour éviter l'évaporation ; des déterminations faites au même

point à cinq minutes d'intervalle montrent en effet une baisse d'épaisseur qui atteint 0,1 m/m. L'électrolyse est faite sous toluène et la lame n'est jamais laissée à l'air libre que le temps des mesures.

L'expérience suivante est relative à trois gels à 3,3 % préparés à partir de gélatine isoélectrique par addition de 0,23 millimol de KOH, NaOH, LiOH par gramme de gélatine sèche, quatre repères ont été tracés sous les lames ; l'électrolyse est interrompue au moment où la limite de la dépression se trouve entre les repères II et III.

Nous avons reporté dans le tableau ci-dessous les différences d'épaisseur constatées après électrolyse au niveau de chaque repère (exprimées en millièmes de mm), ainsi que les valeurs moyennes m_a et m_b correspondant à chaque zone.

ion	pH	Baisse de niveau (10^{-4} cm)						d Différence des Moy $m_a - m_b$ (10^{-4} cm)	D Epaisseur du gel pri- mitif en 10^{-4} cm	$\frac{d}{D}$
		Dépression			Gel non altéré					
		Repère I	Repère II	m_a	Repère III	Repère IV	m_b			
K	6,85	—360	—380	—370	—90	—110	—100	— 270	2,493	0,108
Na	6,90	—440	—440	—440	—70	— 90	— 80	— 360	2,497	0,144
Li	6,87	—595	—585	—590	—55	— 66	— 60,5	— 520	2,508	0,211

L'abaissement de niveau du gel non altéré est dû à l'évaporation et non à l'électrolyse ; nous nous en sommes assuré en le comparant à celui subi dans le même temps et les mêmes conditions par une lame témoin. Si nous admettons que les pertes par évaporation sont les mêmes, dans la zone isoélectrique et dans le gel inaltéré, nous obtenons le dégonflement dû à l'électroosmose par différence entre les dénivellations moyennes m_a et m_b : la colonne D représente l'épaisseur des gels primitifs, d'où $\frac{d}{D}$ le dégonflement relatif.

La méthode du sphéromètre n'est guère applicable à des gels plus concentrés. On trouvera au § 35 l'exposé d'une méthode pondérale d'appréciation du dégonflement, applicable aux gels isoélectriques contenant un électrolyte neutre aussi bien qu'aux gels acides ou alcalins avec les résultats pour des concentrations de 2,9, 8,3 et 25,3 %.

30. — III. Etude du champ dans la préparation. Appréciation de la résistivité.

L'étude du champ a été effectuée au moyen de deux électrodes sondes impolarisables, dont on a mesuré la différence de potentiel par potentiomètre avec, comme indicateur de zéro, l'électromètre à corde de WULF, suivant le montage indiqué pour la mesure du potentiel de l'électrode de verre (§ 16, fig. 2).

Les électrodes sont constituées par des tubes de verre effilés, ligaturés ensemble, et accolés rigidement à la cire, ces tubes sont emplis dans leur portion inférieure de la même solution de gélose légèrement chlorurée ($\text{KCl N}/100$ environ), jusqu'à 4 cm. du bord supérieur, puis, après refroidissement, sur 1 cm. environ de la même solution mélangée à du calomel, et enfin de mercure.

La connexion entre ces électrodes au calomel et le potentiomètre est établie par l'intermédiaire de fils de platine plongeant dans le mercure, de façon à éviter toute souillure de ce dernier, ce qui causerait une dissymétrie entre les deux éléments. La force électromotrice de la pile fournie par ces deux électrodes, plongeant dans la même solution électrolytique, est inférieure à 1 millivolt.

L'ensemble des deux électrodes est porté par un support à double crémaillère : l'une à déplacement vertical, l'autre à déplacement horizontal.

Au cours des mesures, le courant est maintenu constant dans la préparation par le procédé déjà mentionné (§ 27).

Pour faire une mesure, on abaisse la crémaillère de façon à enfoncer les pointes des électrodes dans le gel après s'être assuré que la droite qui joint les pointes des électrodes est bien parallèle aux bords longitudinaux de la lame.

Connaissant l'écartement des pointes : 6 m/m 5, on déduit facilement le champ de la mesure du potentiel.

Entre les mesures, il importe de plonger toujours dans l'eau les pointes des électrodes qui, autrement, se dessécheraient.

La courbe de la figure 7 montre la distribution du champ dans le gel en expérience pour obtenir une meilleure représentation log. E a été porté en ordonnée au lieu de E : le champ est constant dans la portion encore intacte du gel primitif. Dans la dépression anodique, il est 50 à 60 fois plus grand.

Dans les bourrelets d'infiltration acide, il est environ 40 fois plus petit que dans le gel primitif, de sorte qu'entre le bourrelet acide et la dépression, le champ varie dans un rapport voisin de 1 à 2.000.

La variation du champ entre les deux régions contiguës s'établit sur une longueur inférieure à 1 millimètre (1).

Le champ n'est pas absolument uniforme dans la dépression, il est un peu plus important dans les portions les plus voisines du bourrelet acide qui sont déprimées depuis un temps plus long.

La gélatine, dans la dépression, a donc une résistivité environ 50 à 60 fois plus élevée que dans le gel primitif (2).

31. Variations de la résistivité de la dépression dans diverses conditions expérimentales.

1° La mesure du champ dans la dépression, dans des préparations parcourues par le même courant, montre qu'il est complè-

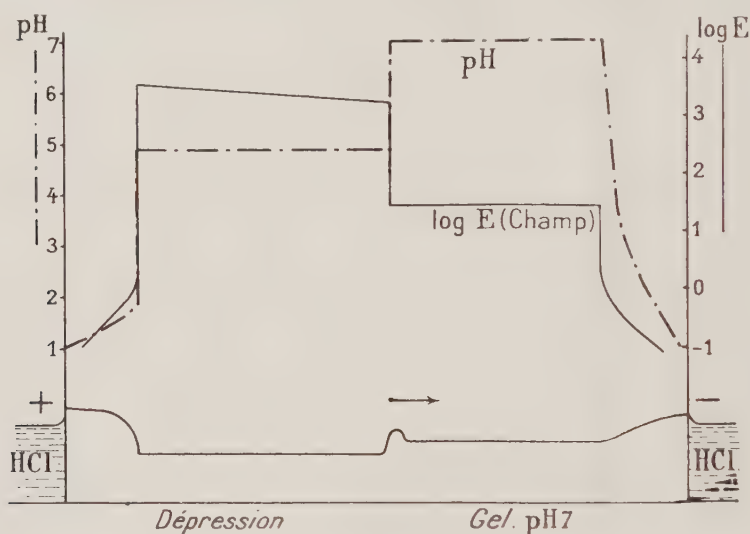


FIG. 7.

tement indépendant de la nature de l'alcali introduit dans le gel, de sa quantité, et également de la nature ou de la concentration de l'acide introduit dans les gouttières, *pourvu que les gels aient*

(1) La méthode ne montre pas directement comment varie le champ entre une zone et une autre, en raison de l'écartement des électrodes, mais alors que le champ est uniforme dans le gel inaltéré, dès qu'une des électrodes dépasse la limite de la dépression d'une fraction de millimètre, le potentiel augmente considérablement.

(2) En réalité, comme la section du gel varie d'une zone à l'autre, les variations de la résistivité ne sont pas proportionnelles aux variations du champ dans les différents segments, sauf si cette résistivité est rapportée à un gramme de gélatine par exemple, puisque la richesse en gélatine par unité de longueur est sensiblement la même dans toute la lame.

été préparés avec de la gélatine isoélectrique, non avec de la gélatine du commerce, et pourvu que la concentration de la gélatine soit la même.

Lorsqu'on se sert de gélatine commerciale, la résistivité de la dépression est beaucoup plus faible : 3 à 5 fois, suivant la qualité (à concentration égale en gélatine). Cependant si on prolonge l'électrolyse jusqu'à ce que la dépression s'étende d'une électrode à l'autre, on parvient finalement, à intensité égale, à la même valeur du champ (autrement dit à la même résistivité).

2° La résistivité de la gélatine des dépressions varie avec la concentration du gel, et avec la durée d'application du courant : mesurée au pont de Kohlrausch, la conductivité d'un gel à 34 % est de $3,72 \cdot 10^{-5}$ mhos (19°) ; celle d'un gel à 4,3 % est de $1,97 \cdot 10^{-5}$ mhos ; mesurée au début du passage d'un courant continu, entre les deux faces terminales d'un gel contenu dans un tube, la conductivité des mêmes gélatines est $4,21 \cdot 10^{-5}$ mhos pour la plus concentrée, et de $2,09 \cdot 10^{-5}$ mhos pour la plus diluée (1). Si on prolonge l'action du courant, la conductivité baisse progressivement pour devenir stable au bout d'une heure environ : elle est alors $1,76 \cdot 10^{-5}$ pour la première et $0,684 \cdot 10^{-5}$ pour la deuxième. Mais, lorsque le gel est laissé à lui-même, la conductivité remonte et au bout de deux heures atteint $2,08 \cdot 10^{-5}$ pour la gélatine à 34 % ; $1,09 \cdot 10^{-5}$ pour la gélatine à 4,3 %.

32. — IV. Mesure du pH dans la dépression et dans les diverses régions de la préparation.

On peut à cet effet utiliser la méthode colorimétrique, qui a l'avantage de permettre l'estimation du pH au cours de l'expérience, mais les colorants se déplacent sous l'influence du champ ; et en particulier, la dépression anodique se décolore presque complètement, quel que soit l'indicateur employé. On peut toutefois apprécier son pH colorimétriquement pendant le passage du courant, en parsemant cette zone de gouttelettes d'un colorant approprié : bromocrésol vert, par exemple. Au bout de quelques secondes, on voit le colorant quitter la gouttelette et pénétrer dans le gel en direction de l'anode, sous forme d'une traînée de teinte très saturée bleu verdâtre, absolument la même dans toute l'étendue de la dépression, et correspondant à un pH voisin de 4,8.

(1) La différence avec les précédentes valeurs paraît due à la mauvaise définition de la longueur du tube : mesurées avec le même dispositif, au pont de Kohlrausch, la résistivité est la même qu'en courant continu.

La mesure électrométrique à froid, par l'électrode à quinhydrone, suivant la technique décrite au chapitre II, confirme que *le pH est le même dans toute la zone déprimée*, et qu'il correspond à des valeurs qui diffèrent d'un échantillon de gélatine à l'autre, mais qui se trouvent toujours comprises entre 4,7 et 5,2. La fig. 7 montre la répartition du pH dans les différentes régions de la préparation, la discontinuité est nettement accusée entre le pH de la dépression anodique et celui des zones adjacentes.

Le pH dans la dépression est absolument INDÉPENDANT de toutes les conditions expérimentales, pourvu qu'on ait affaire à un même échantillon de gélatine.

Il est indépendant, en particulier, de *l'intensité du courant d'électrolyse, de la nature et de la concentration de l'acide diffusant, de la concentration et de la nature de l'alcali qui s'y trouvait combiné*.

Il varie simplement avec la concentration du gel ; le pH de la dépression de gels préparés à partir d'un même échantillon de gélatine passe de 4,82 pour la concentration 34 % à 5,02 pour la concentration 4,3 %.

Le tableau suivant présente les résultats d'une expérience qui résume quelques-unes des propriétés qui viennent d'être énoncées (même expérience que § 29).

Gels à 3,3 % alcalinisés par 0,23 millimol d'alcali p. grammé de gélatine électrolysés en *série* entre électrodes de platine sous intensité constante de 0,20 ma pendant 4.920 secondes ($T^{\circ} 19^{\circ}$).

Gel inaltéré			Dépression			
ion	Champ	pH	Longueur	Dégouff. ment d.	pH	Champ
K	0v,53	6,85	16 m/m	0,270 m/m	5,05	32,5 v
Na	0v,77	6,90	15,5 m/m	0,360 m/m	5,05	32 v
Li	0v,97	6,87	16 m/m	0,550 m/m	5,05	33 v

Le champ de la dépression a été mesuré en réduisant le courant à $\frac{1}{20}$ de sa valeur soit 0,01 ma et en multipliant ensuite le résultat par 20 (1).

(1) Nous supposons que le passage du courant ne s'accompagne d'aucune polarisation interstitielle, c'est-à-dire que la résistivité apparente est indépendante de l'intensité.

PROPRIÉTÉS DE LA DÉPRESSION CATHODIQUE DÉVELOPPÉE EN GELS DE pH < 4,7

33. — I. Vitesse d'extension.

Nous nous sommes borné à vérifier directement que la progression est proportionnelle au temps ; par la méthode des repères sur un gel à environ 8,3 % additionné de 0,20 millimol HCL par gramme de gélatine sous une intensité de 0,50 ma.

Les repères ont été faits l'un 15 minutes après le début, le 2^e après 30 minutes, le 3^e après 105 minutes. Le premier repère servant d'origine, on constate que la progression est sensiblement proportionnelle au temps.

1 ^{er} repère	15'	0
2 ^e —	30'	6,7
3 ^e —	105'	40

La vitesse est d'ailleurs sensiblement la même que celle de la dépression anodique, en gel de même concentration, additionné par une quantité équivalente d'alcali.

De même qu'en gel alcalin, la vitesse d'extension de la dépression est indépendante de la base introduite dans la gouttière, ainsi qu'on le vérifie directement en interrompant un même gel par deux gouttières garnies l'une de soude, l'autre d'ammoniaque. Seule l'épaisseur du bourrelet varie d'un cas à l'autre.

II. Le dégonflement n'a pas été mesuré par la méthode du sphéromètre dans les gels acides, on trouvera sa détermination par une méthode pondérale au § 35.

III. La mesure du champ, dans la dépression cathodique, fournit les mêmes valeurs que dans la dépression anodique obtenue à partir d'un même gel primitivement alcalin, de même concentration en gélatine. *La résistivité de la dépression ne dépend ni de la nature de l'acide introduit dans le gel, ni de sa quantité, ni de l'alcali qui garnit les gouttières.*

IV. La valeur du pH dans la dépression est absolument uniforme, elle est indépendante de toutes les conditions expérimentales : nature et quantité d'acide introduit, sauf de la concentration en gélatine. *La valeur est rigoureusement la même que celle qu'on observe dans la dépression anodique d'un gel primitivement alcalin, à condition qu'il s'agisse du même échantillon de géla-*

line. La figure 8 résume ces propriétés (gel à 0,40 millimol p. gr. gélatine).

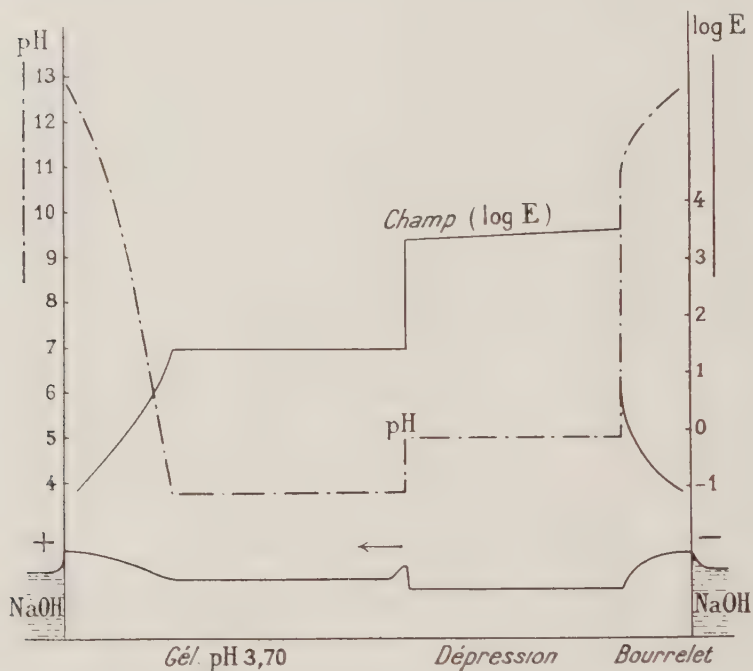


FIG. 8.

Nous parvenons ainsi à cette conclusion que l'électrolyse de la gélatine entre une gouttière d'acide du côté de l'anode et une autre garnie d'alcali du côté de la cathode, ou tout simplement entre électrodes de platine, donne toujours naissance à une zone partiellement déshydratée, dont le pH est *toujours le même* et situé aux environs du point isoélectrique, et dont la résistivité est très élevée, et *toujours la même*; ces deux propriétés dépendant exclusivement de la concentration de la gélatine et se trouvant complètement indépendantes à la fois de l'acide ou de l'alcali introduit dans les gouttières ou contenus dans le gel primitif.

Nous pouvons donc considérer comme extrêmement probable que la gélatine des dépressions est isoélectrique, c'est-à-dire qu'elle ne contient plus aucun anion ni cation combiné.

Nous admettrons dès maintenant l'exactitude de cette conclusion, sauf à la démontrer rigoureusement au chapitre VII.

**PROPRIÉTÉS DES DÉPRESSIONS
FORMÉES DANS UN GEL ISOÉLECTRIQUE
CONTENANT UN ÉLECTROLYTE NEUTRE**

34. La vitesse d'extension de chaque dépression reste également constante à condition de maintenir l'intensité constante.

Elle est proportionnelle pour une même préparation à la valeur de l'intensité.

Le rapport des longueurs de la dépression anodique et de la dépression cathodique reste donc constant durant toute l'électrolyse, quelles que soient les variations d'intensité du courant, et ce rapport est caractéristique du sel électrolysé.

Pour trois gels à 3 % contenant respectivement 0,23 millimol de KCl, NaCl, LiCl, les longueurs des dépressions ont, après 3.300 sec., les valeurs qui figurent dans le tableau ci-dessous (en m/m) :

Electrolyte	Dépres. Anod.	Dépr. Cathod.	Rapport	Champ
KCl	20,5	20	1,025	Iv, 015
NaCl	21.	13,5	1,55	Iv, 045
LiCl	22,5	11,5	1,95	Iv, 11

La répartition du champ dans la préparation est représentée sur la figure 9, qui montre que dans les dépressions, sa valeur est beaucoup plus élevée que dans le gel primitif ; dans le cas de la figure correspondant à l'électrolyse de NaCl, il est un peu plus élevé dans la dépression cathodique. En valeur absolue, il est beaucoup moins important (environ 10 fois moins) que dans les dépressions formées en gel alcalin ou en gel acide.

La répartition du pH est figurée sur le même graphique (9) qui met en évidence que le pH de la dépression anodique est uniforme, mais systématiquement plus bas que celui du gel primitif (qui correspond au point isoélectrique). L'écart n'excède pas 0,04 à 0,05 pH. De même le pH de la dépression cathodique est toujours un peu plus élevé que le point isoélectrique (0,05 à 0,08 pH).

La mesure du dégonflement par la méthode du sphéromètre donne des valeurs sensiblement identiques dans les deux dépres-

sions. Dans un gel à 3 % contenant 0,23 millimol de NaCl par gramme de gélatine, l'épaisseur primitive du gel D étant 2 m/m 47, le dégonflement d dans la dépression cathodique est de 0,485 m/m soit $\frac{d}{D} = 0,196$; dans la dépression anodique de 0,495 m/m $\frac{d}{D} = 0,20$.

Lorsqu'on prolonge suffisamment l'électrolyse, la plage centrale diminue progressivement de longueur et finit par dispa-

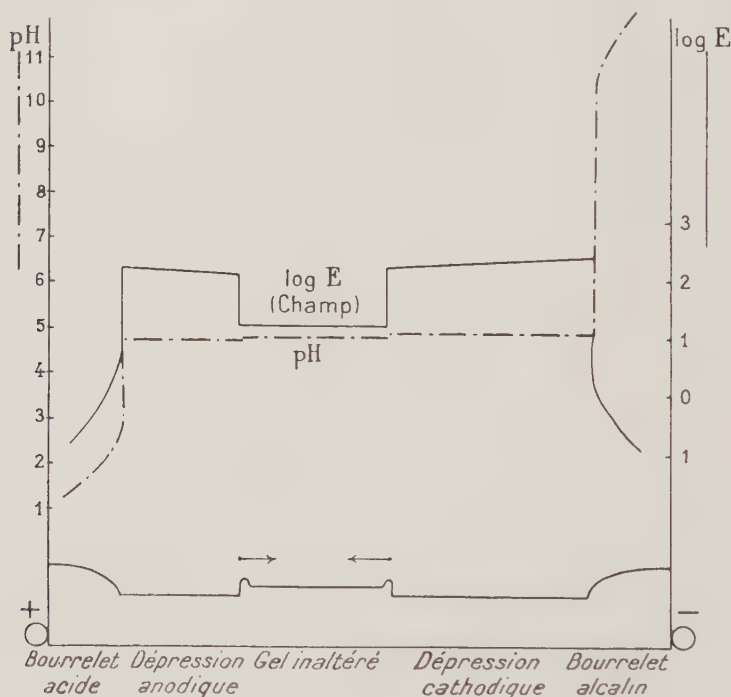


FIG. 9.

raître ; à ce moment, les dépressions anodique et cathodique sont fusionnées, il est impossible de les distinguer l'une de l'autre. En prolongeant l'électrolyse quelques minutes après cette fusion, la mesure du champ donne une valeur uniforme dans toute l'étendue de la plage intermédiaire aux bourrelets extrêmes ; cette valeur est la même que dans la dépression anodique formée en gel alcalin, et dans la dépression cathodique formée en gel acide. De même le pH est absolument uniforme

dans toute la zone de dégonflement, il a la même valeur que celui de la gélatine isoélectrique dont on est parti.

35. Détermination de la quantité d'eau transportée vers l'anode ou vers la cathode suivant que le gel primitif contient un acide, un alcali ou un électrolyte neutre.

L'étude générale du dégonflement en fonction de la nature de l'électrolyte et en fonction de la concentration en gélatine ne peut être faite au moyen du sphéromètre, qui fournit, comme nous le verrons au chapitre V, une donnée insuffisante.

D'autre part, pour les fortes concentrations en gélatine, les dégonflements sont très faibles et les pertes d'eau par évaporation deviennent beaucoup plus importantes que celles qu'entraîne le dégonflement, cause d'erreur qui ne peut être évitée car la mesure du dégonflement, sous essence de pétrole ou sous toluène, donne un contact incertain de la pointe du sphéromètre.

Comme cette question présente beaucoup d'intérêt au sujet de l'interprétation de la nature du phénomène d'électroosmose, nous nous sommes adressé à une méthode pondérale pour déterminer la quantité d'eau transportée du gel inaltéré vers l'anode et vers la cathode au cours de l'électrolyse entre électrodes de platine.

Principe. — Prenons le cas d'un gel isoélectrique contenant un électrolyte neutre AM, et poursuivons l'électrolyse pendant quelques minutes après la disparition de la plage centrale inaltérée, de façon à être assuré qu'elle est bien revenue à l'état exactement isoélectrique, c'est-à-dire qu'elle ne contient plus aucun anion A^- ni cation B^+ . Il est bien certain qu'alors, tous les anions A^- de la préparation se trouvent dans le bourrelet anodique sous forme d'acide AH (1) et tous les cations B^+ , dans le bourrelet cathodique, sous forme d'alcali BOH. Cela posé, divisons le gel en trois parties de longueur sensiblement égale ; celle du milieu contient exclusivement de la gélatine isoélectrique ne contenant aucun ion du sel ; les deux parties extrêmes contiennent, l'une tous les anions avec l'eau qu'ils ont charriée, l'autre tous les cations avec l'eau qu'ils ont charriée. Chacune des trois portions est extraite en totalité, introduite dans un creuset en nickel et tarée, puis soumise à la dessiccation dans une

(1) Dans le cas d'un gel acidifié par HCl , une partie du Cl est éliminée sous forme de gaz, mais ce qui importe, c'est l'eau qui a été charriée par les ions jusqu'à l'électrode.

étuve à 115° pendant 48 heures et tarée à nouveau. On en déduit la quantité d'eau et la quantité de gélatine sèche contenues dans chaque portion.

Soit p_i la masse d'eau contenue dans le segment central, g_i la masse de gélatine sèche qu'il contient ; $k = \frac{p_i - g_i}{g_i}$ est la masse d'eau liée à 1 gr. de gélatine sèche dans la portion iso-électrique.

Soit p_a la masse totale d'eau du segment anodique et g_a la masse totale de gélatine qu'il contient.

Si ce segment avait été isoélectrique il aurait contenu $k g_a$ de gélatine sèche, la différence $D_a = p_a - k g_a$ représente donc la quantité d'eau qui lui a été amenée par tous les anions du gel primitif. De même si p_c et g_c représentent la masse totale d'eau et la masse de gélatine sèche contenue dans le bourrelet cathodique, la différence $D_c = p_c - k g_c$ représente la quantité d'eau qui lui a été apportée par tous les cations contenus dans le gel primitif.

Soit G la masse totale de gélatine sèche des trois segments ($G = g_i + g_a + g_c$) et soit n le nombre de molécule gr. de sel contenu dans le gel primitif (par gramme de gélatine sèche), le nombre H_c de mol. gr. d'eau charriées à la cathode rapporté à 1 mol. gr. de sel.

$$H_c = \frac{D_c}{18Gn} = \frac{p_c - k g_c}{18.Gn}$$

de même le nombre H_a de mol. gr. d'eau charriées à l'anode, rapporté à 1 mol. gr. de sel est

$$H_a = \frac{D_a}{18.Gn} = \frac{p_a - k g_a}{18.Gn}.$$

Technique. — Nous avons opéré sur des gels à trois concentrations différentes, dont la teneur en eau par gramme de gélatine sèche était 3, 11, 35. Soit en grammes de gélatine pour 100 grammes de gel, 25 %, 8,5 %, 2,8 %.

Pour chaque concentration, les opérations ont été répétées sur des gels de teneur équivalente en HCl, KOH, NaOH, LiOH, KCl, NaCl, LiCl : sept portions de 50 grammes de gel à 26 % de gélatine rigoureusement isoélectrique et dépourvue de cendres (v. prépar. § 46) sont fondus et mélangés respectivement à 2,5 cc. de solutions normales des 7 électrolytes, ce qui donne une proportion de 0,20 millimol d'électrolyte par gramme de gélatine. 20 cc. de chacun des mélanges sont prélevés, et dilués dans 40 cc. d'eau distillée pour constituer la deuxième dilution.

20 cc. de la deuxième dilution sont prélevés et dilués dans 40 cc. d'eau pour constituer la troisième dilution.

Environ 25 cc. de chaque solution sont coulés dans des cuvettes rectangulaires ; dès la prise en gel, chacune est couverte d'essence de pétrole puis électrolysée entre électrodes de platine.

L'électrolyse terminée, on vide l'essence et on rince plusieurs fois à l'éther de pétrole ; les pesées sont faites sur une balance au $1/10^{\circ}$ de milligramme, le creuset étant toujours enfermé dans un vase bouché à l'émeri de façon à éviter soit l'évaporation du gel, soit l'absorption d'eau par la gélatine desséchée. Le refroidissement des creusets s'effectue à la sortie de l'étuve dans un exsiccateur à anhydride phosphorique. On s'est assuré que les solutions d'alcali utilisées n'étaient pratiquement pas carbonatées, le chlorure de lithium a été purifié par précipitation à l'alcool-éther.

Les opérations sont les mêmes dans le cas d'un gel contenant un acide ou un alcali, sauf que la méthode n'est appliquée qu'à un seul bourrelet.

Les causes d'erreur principales sont : 1° la difficulté d'obtenir des gels absolument homogènes, lorsqu'ils sont concentrés ; 2° la déperdition d'eau d'évaporation entre l'instant où la solution chaude est coulée, et celui où on recouvre le gel d'essence de pétrole, ce phénomène n'est pas identiquement le même pour toutes les préparations et il est plus important au centre du gel qu'au voisinage des bords où le refroidissement est plus rapide ; en gels concentrés, cette cause d'erreur est importante, la quantité totale d'eau éliminée par évaporation est supérieure à celle qu'entraînent les ions par électrosmose ; 3° l'erreur résultant de ce que dans les gels contenant des ions étrangers, ceux-ci sont comptés après dessiccation comme représentant de la gélatine sèche n'atteint pas 0,5 %.

	Concentration 2,9 %		Concentration 8 gr 3 %		Concentration 25 %	
	anions	cations	anions	cations	anions	cations
H Cl	4,02 1118		0,45 125		0,036 10	
K OH		3,26 904		0,39 108		0,051 14,2
K Cl	2,20 638	2,30 611	0,39 108	0,38 106	0,055 15,3	0,068 18,3
Na OH		4,54 1260		0,80 222		0,087 24,2
Na Cl	2,58 716	3,83 1063	0,44 122	0,803 223	0,041 11,4	0,098 27,2
Li OH		5,74 1592		1,21 336		0,138 38,3
Li Cl	2,42 672	4,81 1337	0,45 125	1,15 319	0,039 10,8	0,170 47,2

Les concentrations en gélatine sont indiquées en haut des trois colonnes verticales. Les gels ont tous la même teneur équivalente en électrolyte rapportée à 1 gramme de gélatine sèche (0,23 millimol).

Le premier chiffre de chaque case représente le nombre de grammes d'eau éliminée du gel (par gramme de gélatine sèche) soit par les anions, soit par les cations qui s'y trouvaient avant électrolyse. Autrement dit, ce chiffre représente le nombre de grammes d'eau entraînée par 0,23 milliéquivalents de l'anion ou du cation de l'électrolyte indiqué dans la première colonne.

Le deuxième chiffre de chaque case représente cette même quantité d'eau transportée, exprimée en nombre de molécules H_2O par ion (voir Chap. VIII).

4° Enfin, au cours de l'électrolyse, une partie de l'eau des compartiments est éliminée sous forme de gaz d'électrolyse. Cette portion est en réalité, ainsi qu'on le verra, très petite vis-à-vis de la quantité transportée par chaque ion, sauf pour les fortes concentrations en gélatine, où des mesures de contrôle de la déperdition d'eau de la dépression par rapport au gel primitif donnent des valeurs différentes des précédentes de moins de 3 %.

L'ensemble de ces causes d'erreur ne permet pas, en raison

du mode de calcul, d'escompter une précision supérieure à 8 ou 10 %. Les résultats de ces déterminations sont figurés dans le tableau ci-joint, où ils sont représentés en gramme d'eau éliminée, par gramme de gélatine. La signification du deuxième chiffre de chaque case sera donnée au chapitre VIII.

36. Migration des ions colorés dans les gels soumis à l'électrolyse.

La répartition du champ conditionne directement la migration des ions étrangers introduits dans le gel, en particulier celle des ions colorés.

Si, au cours de la migration, les ions colorés passent d'une zone peu conductrice dans une autre très conductrice, ils s'accumulent à leur limite qui apparaît surcolorée.

Dans les zones à champ élevé l'évacuation du colorant est accélérée et sa densité est réduite ; en régime permanent, la décoloration y sera incomplète ou complète suivant que dans la zone d'amont (par rapport au sens de migration du colorant) le champ est plus ou moins fort et laisse migrer plus ou moins de colorant.

Ces remarques permettent, avec quelques adaptations, d'interpréter simplement toutes les expériences de migration d'ions colorés dans la gélatine en électrolyse.

Nous envisagerons les différents cas possibles pour deux colorants, l'un électro-positif (bleu de méthylène), l'autre électro-négatif (rouge de méthyle) (fig. 10).

1° Cas où la gélatine est rigoureusement isoélectrique et exempte d'électrolyte neutre (cf. § 24 bis), le bleu entraîné par le champ laisse derrière lui une zone qui n'est plus occupée que par le rouge de méthyle, sous une teinte intermédiaire à ses virages extrêmes (pH 5,05 du point isoélectrique de la gélatine utilisée), il vient s'accumuler tout contre la cathode, vu que le champ est uniforme dans toute la préparation — la migration du rouge de méthyle est exactement symétrique (fig. 10, 1°).

2° Dans le cas où la gélatine isoélectrique contient un électrolyte neutre (Cl/N 0.002 par exemple) (fig. 10, 2°). Le bleu de méthylène s'accumule à chaque instant à la limite du bourrelet cathodique, mais comme celui-ci avance dans la préparation au fur et à mesure que l'électrolyse se poursuit, la zone d'accumulation du colorant s'étend. De même pour le rouge de méthyle qui, en outre, prend en arrivant au bourrelet acide sa teinte acide rouge vif.

La limite dépression anodique/gel inaltéré est marquée par un

liseré bleu grâce au mécanisme suivant : la dépression anodique résulte de l'évacuation des ions K^+ sous l'action du champ, leur « arrière garde » forme la limite entre la dépression et le gel inaltéré. Si le champ dans ces deux zones était le même, les ions $bleu^+$, moins mobiles que les K^+ , resteraient en arrière formant une bande bleue dans la dépression, mais le champ qui, dans

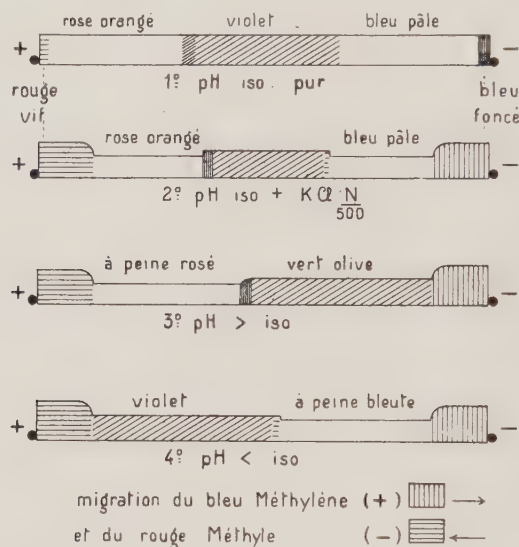


Fig. 10.

Les deux colorants étant incorporés à des gels de gélatine de différentes natures, ceux-ci sont électrolysés entre électrodes de platine après un certain temps d'électrolyse, on obtient les figures ci-dessus.

cette dernière, est beaucoup plus grand que dans le gel non altéré, augmente suffisamment la vitesse des ions $bleu^+$ pour leur permettre de rattraper l'arrière-garde des ions K^+ et de s'accumuler contre elle.

La même explication donne la raison de l'accumulation du rouge de méthyle à la limite de séparation dépression cathodique gel inaltéré : le colorant qui migre moins vite que les ions Cl^- est balayé par le front d'extension de la dépression cathodique, où on le trouve accumulé sous forme d'un liseré.

La dépression cathodique reste légèrement colorée en bleu, grâce aux ions $bleu^+$, amenés par le champ à la limite du gel inaltéré, et surtout grâce à l'extension de la dépression cathodique qui avance en quelque sorte « à la rencontre » du train des ions $bleu^+$.

3° Lorsque le pH du gel primitif est alcalin par rapport au point isoélectrique, le bleu se trouve accumulé comme dans le cas précédent dans toute l'étendue du bourrelet, un liseré bleu s'observe également à la limite de la dépression et du gel inaltéré, les ions bleu⁺ étant refoulés par le champ au front d'extension de la dépression isoélectrique. Quant au rouge de méthyle, il ne subit aucun arrêt jusqu'à l'anode ; arrivé à la dépression, sa marche est très accélérée, surtout si la gélatine ne contenait pas d'électrolyte neutre en plus de l'alcali ; dans ce cas, la dépression où le champ est énorme apparaît presque totalement décolorée (fig. 10, 3°).

4° Lorsque le pH du gel est acide par rapport au point isoélectrique, c'est le rouge de méthyle qui est arrêté sous forme de liseré à la limite de la dépression cathodique avec le gel inaltéré ; au contraire, le bleu ne s'accumule que dans le bourrelet cathodique (fig. 10, 4°).

Le cas particulier enregistré microphotométriquement par M^{lle} VEIL (voir § 6) correspond au 3°, ce qui indique que le gel employé par cet auteur était alcalin (par rapport au point isoélectrique). On reconnaît dans son tracé le liseré hypercoloré séparant la zone décolorée (voisine de l'anode) du gel primitif (vers la cathode) et l'accumulation du colorant dans le bourrelet cathodique.

CHAPITRE V

INTERPRÉTATION DES PHÉNOMÈNES CONSTATÉS DANS L'ÉLECTROLYSE DE LA GÉLATINE

37. — I. Electrolyse de gels interrompus par des gouttières garnies d'une solution neutre plus ou moins concentrée.

Caractères généraux.

Les phénomènes décrits aux paragraphes 20, 20 bis et 26 s'interprètent aisément par cette seule considération : que l'électrofiltration est diminuée dans les régions infiltrées par l'électrolyte neutre. Ce dernier agit surtout en réduisant considérablement le champ dans ces régions (1). Comme l'électrofiltration est proportionnelle *au champ*, on conçoit aisément que, lorsque deux zones contiguës sont traversées par des flux inégaux d'électrofiltration, si le flux le plus rapide se trouve *en amont*, il y aura *accumulation de liquide à la limite des zones, c'est-à-dire gonflement* ; si le flux le plus rapide se trouve *en aval*, il y aura *appauvrissement à la limite des zones, c'est-à-dire dégonflement*.

Dans les préparations telles que nous les avons décrites, le courant traverse successivement des segments de résistivité très inégale, un gel à 7,5 % de gélatine de qualité moyenne présente une résistivité correspondant à une solution 0,010 N KCl ; lorsqu'on l'interrompt par des gouttières de KCl N/10, la conductivité dans les zones d'infiltration est dix fois plus grande que dans le gel primitif : le champ y est donc dix fois plus petit que dans les régions non imbibées.

Dans le cas où le gel acide ou alcalin est chloruré (KCl par exemple) et où les gouttières sont garnies d'eau distillée, on assiste au phénomène inverse : diffusion des électrolytes du gel

(1) A champ égal, l'électroosmose est également diminuée (cf. § 56).

vers les gouttières, diminution de concentration en électrolyte, c'est-à-dire augmentation du champ à leur voisinage, ce qui y produit un *accroissement* de l'électrofiltration.

On peut donc formuler la règle suivante :

Si le flux d'électrofiltration est dirigé d'une zone plus riche en électrolyte, vers une zone plus pauvre, il y a dégonflement à leur limite de séparation.

Si le flux est dirigé de la zone la plus pauvre vers la plus riche en électrolyte, il y a gonflement à leur limite.

Plus brièvement, là où le flux d'électroosmose et le gradient de concentration en électrolyte sont de même sens, il y a gonflement ; là où ils sont de sens opposé, il y a dégonflement.

Ces phénomènes sont accentués au maximum dans la région où la variation de champ est la plus importante, c'est-à-dire au niveau du front de diffusion de l'électrolyte ; c'est ce que montre l'expérience suivante : selon la technique habituelle des gouttières interrompant le gel, faisons diffuser un sel de base faible : SO_4^{Zn} , par exemple, dans un gel de gélose à 5 gr. % coloré par du bromothymol bleu (1). Cet indicateur vire au jaune dans la zone imbibée par le sel, par suite de l'hydrolyse que subit ce dernier, ce qui permet de suivre la diffusion. Dès qu'on fait passer le courant, on observe sur la rive anodique du gel un pli de dégonflement surplombant exactement la limite de diffusion du sel, et au contraire sur la rive cathodique à la limite de virage de l'indicateur, on note une fine ligne de gonflement parallèle au bord du gel, révélée par de très petites gouttelettes d'exsudation (voir § 26).

Si on interrompt le courant pendant un certain temps, on voit se poursuivre la diffusion, marquée par l'extension du virage jaune, et 30 ou 40 minutes après, en rétablissant le circuit, on observe que les mêmes phénomènes de gonflement et de dégonflement se reproduisent exactement à la nouvelle limite du front de diffusion.

Application aux cas particuliers.

L'examen de chacune des expériences résumées au tableau du § 21 montre que la règle énoncée s'applique à chaque cas particulier.

(1) L'expérience est plus nette avec la gélose, parce que la diffusion de l'électrolyte y est plus rapide que dans la gélatine.

A) GELS DE GÉLATINE pH $> 4,7$ GOUTTIÈRES GARNIES DE NaCl N/10.

La charge du gel est négative, l'électrofiltration est négative, c'est-à-dire dirigée vers la cathode ; le gradient de concentration est dirigé du gel vers les gouttières. Au bord anodique du gel, le flux d'électrofiltration et le gradient de concentration sont de sens opposés, il y a dégonflement ; au bord cathodique ils sont de mêmes sens, il y a gonflement (fig. 11 a).

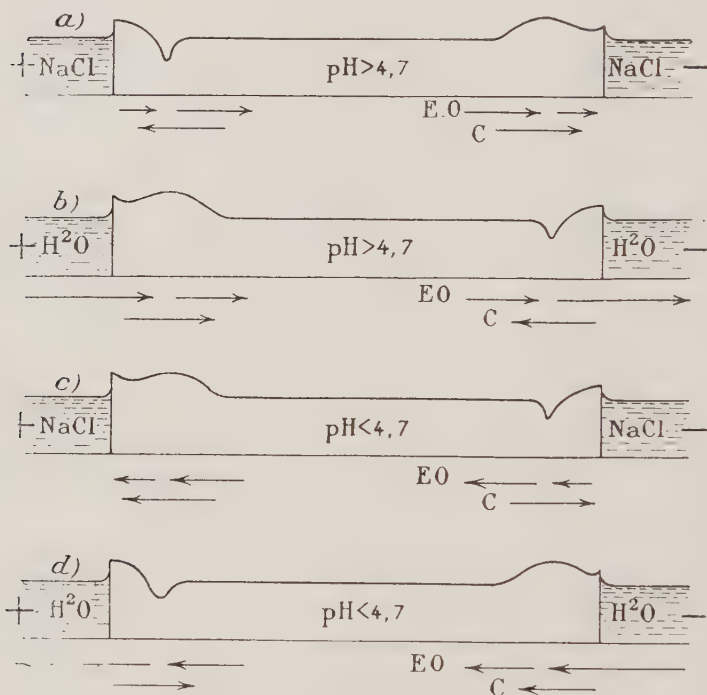


FIG. 11.

E.O., Electroosmose.

C, Gradient de concentration.

B) GELS DE GÉLATINE CHLORURÉE pH $> 4,7$ GOUTTIÈRES GARNIES D'EAU DISTILLÉE.

Le sens d'électrofiltration est le même que dans le cas précédent, mais les gradients de concentration et le flux sont dirigés des gouttières vers le gel. Sur la rive anodique, le gradient de concentration et le flux d'électrofiltration sont de même sens, il y a gonflement ; sur la rive cathodique ils sont de sens inverse, il y a dégonflement (fig. 11 b).

C) GELS DE GÉLATINE DE $\text{pH} < 4,7$ GOUTTIÈRES GARNIES DE NaCl N/10 (fig. 8 c).

D) GELS DE GÉLATINE DE $\text{pH} < 4,7$ GOUTTIÈRES GARNIES D'EAU DISTILLÉE (fig. 8 d).

Le sens d'électrofiltration est inversé par rapport à *a* et *b*, les gonflements et dégonflements sont disposés en sens inverse.

E) GELS DE GÉLOSE.

Quel que soit le pH , le sens d'électrofiltration est négatif, comme pour la gélatine de $\text{pH} > 4,7$; les gonflements et dégonflements sont disposés comme en *a* et *b*.

38. — II. Electrolyse de gels acides ou basiques interrompus par des gouttières garnies d'un acide ou d'une base.

Caractères généraux du mécanisme.

Nous aurons à faire intervenir dans cette interprétation les facteurs suivants :

- 1° Diffusion telle qu'elle existe en l'absence de courant.
- 2° Modification de l'ionisation du gel dans la région imprégnée par l'acide ou l'alcali avec inversion possible du signe.
- 3° Suppression ou réduction considérable du champ et de l'électroosmose au voisinage des gouttières.
- 4° Déplacement de la zone acide ou alcaline sous l'action du champ : ce dernier ne fait mouvoir les ions H^+ ou OH^- que si ceux-ci trouvent devant eux, dans le sens de leur migration, un milieu riche en électrolyte neutre ou tout au moins en ions mobiles de signe contraire (§ 39, 3°).

Si le milieu est très pauvre en ions, le champ n'agit pratiquement pas sur les ions H^+ ou OH^- qui ne pourraient se déplacer qu'en entraînant avec eux leurs anions ou leurs cations.

Ce phénomène n'est pas particulier à la migration dans un gel, il existe également dans les solutions aqueuses, on peut le mettre en évidence par l'expérience suivante :

Deux verres à pied contiennent une solution d' HCl N/1000 colorée par du rouge de méthyle. On les réunit par un tube en U renversé contenant de l'eau distillée, additionnée du même colorant (jaune à pH 7). En vidant très lentement au moyen d'une mèche formant siphon, une partie du contenu du vase de droite D, on fait monter en *g* la limite entre l'acide rouge et l'eau distillée jaune dans la branche gauche du siphon. En recommençant la même opération dans le vase G, on fait de même monter la limite du virage dans le tube de droite de façon que les deux limites

soient sensiblement à la même hauteur. Si on soumet les deux solutions à une différence de potentiel (au moyen d'électrodes de platine) pôle + à gauche, pôle — à droite, on constate que le ménisque de gauche monte et que celui de droite s'abaisse. Ces déplacements sont très lents (1 m/m en 20 minutes), bien que le champ dans l'eau distillée soit de l'ordre de 10 volts/cm.

Si on recommence la même expérience en introduisant dans l'acide et dans l'eau distillée du KCl pour réaliser la même concentration $N/1000$ on constate qu'avec un champ du même ordre, la vitesse ascensionnelle du ménisque de gauche devient considérable, le calcul de sa mobilité montre qu'elle se rapproche de celle des ions H soit 30 μ /sec à droite, la vitesse de descente du ménisque est nettement moindre.

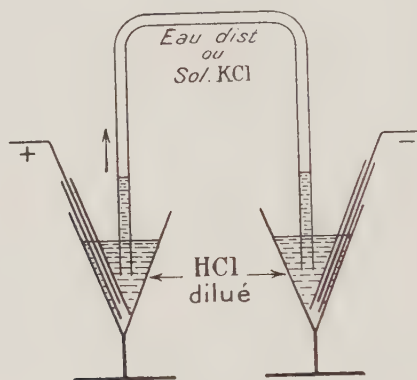


Fig. 12.

L'interprétation de ce phénomène est analogue à celle de l'accélération de la diffusion d'un acide en solution chlorurée par rapport à la diffusion dans l'eau distillée (Diffusion mixte d'Arrhenius) : les ions H^+ ne peuvent diffuser dans l'eau distillée que s'ils emmènent leurs anions avec eux. Sous l'influence d'un champ électrique dirigé de l'acide vers l'eau distillée, les anions sont attirés vers l'anode, les cations vers la cathode par une force égale ; il n'en résulte aucun mouvement d'ensemble de l'acide puisque les ions H^+ et les Cl^- ne peuvent pratiquement s'éloigner l'un de l'autre.

On sait qu'au front de diffusion, en l'absence de tout champ extérieur, se forme une couche double de NERNST résultant de la diffusion plus rapide des ions H^+ . Entre les feuillettes H^+ et Cl^- de cette double couche qui engendre le potentiel de diffusion, règne un champ électrique élevé qui a pour effet d'empêcher les deux feuillettes de se dissocier même en présence d'un champ extérieur.

En solution chlorurée concentrée, le champ interstitiel de la couche double est considérablement réduit, sinon supprimé. En effet, les ions K^+ et Cl^- situés dans l'intervalle des feuillettes, mus par le champ interstitiel, neutralisent les deux couches génératrices de celui-ci au prix d'un déplacement d'autant plus réduit que la concentration en KCl est plus élevée, de sorte que les ions H^+ peuvent se déplacer avec une mobilité à peine réduite.

Ce déplacement des ions H^+ équivaut à un entraînement de l'acide dans

le sens du champ, étant entendu qu'en réalité, seuls les ions H^+ de l'acide primitif se déplacent, et forment de l'acide avec les anions qu'ils trouvent sur leur chemin.

L'entraînement vers l'anode de l'alcali relève d'un mécanisme identique.

39. Application aux cas particuliers.

A) Gel de $pH < 4,7$ entre gouttières plus acides.

Reprenons le cas du § 21 A.

L'électrofiltration est positive dans le gel (dirigée vers le pôle +), elle est pratiquement supprimée au voisinage des gouttières. Au voisinage du front de diffusion elle serait accélérée si le champ

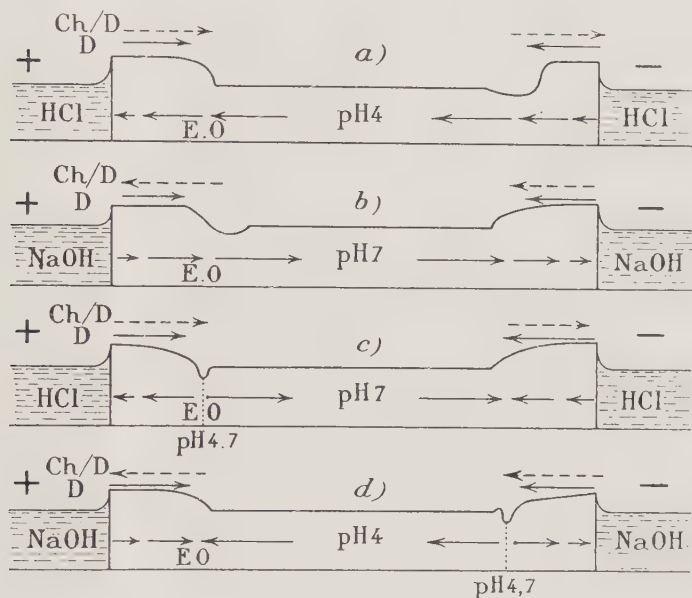


FIG. 13.

D, Diffusion.

Ch/D, Action du champ sur le déplacement des zones acides en alcalines.

E.O., Electroosmose.

n'était pas diminué, en réalité elle diminue moins rapidement que s'il s'agissait d'une gouttière de KCl, mais le résultat final est le même, il y a gonflement sur la rive anodique, dégonflement sur la rive cathodique. L'entraînement de l'acide par le champ n'a pratiquement comme effet que d'élargir les zones de gonflement et de dégonflement et de les estomper (fig. 13 a).

B) Gel de $\text{pH} > 4,7$ électrolysé entre gouttières d'alcali (§ 22 B).

Ici encore le phénomène diffère peu du cas où les gouttières contiennent un électrolyte neutre, c'est la réduction du champ dans les bourrelets qui règle le phénomène : gonflement cathodique, dégonflement anodique (fig. 13 b).

C) Gel de $\text{pH} > 4,7$ électrolysé entre gouttières d'acide.

Reprenons le cas expérimental du § 22 : gel à 7,5 % de $\text{pH} 7$, électrolysé entre gouttières d' $\text{HCl N}/10$ (fig. 13 c).

a) Au niveau de la rive *cathodique* du segment central. La diffusion dirigée vers le gel est entravée par l'entraînement vers la cathode, de l'acide par le champ.

L'électrofiltration est dirigée vers l'anode alors que, dans le gel, elle est dirigée vers la cathode. Les deux flux dirigés l'un vers l'autre créent une zone de gonflement accru.

b) Du côté de la rive anodique.

La diffusion de l'acide dirigée vers le gel est accélérée par le champ ; en outre, l'acide renversant le sens de l'électrofiltration, celle-ci se trouve dirigée vers l'anode, mais le phénomène ne se fait pratiquement sentir qu'au voisinage du front de diffusion où le champ est peu réduit. Il y a donc à ce niveau deux zones contiguës où l'électroosmose est dirigée en sens inverse et où les deux flux s'écartent l'un de l'autre ; nous nous proposons de voir comment se développe la dépression qui en résulte.

ECLOSION DU TERRITOIRE ISOÉLECTRIQUE.

Avant le passage du courant dans la préparation, l'acide des rigoles diffuse dans le gel, le pH varie d'une façon continue depuis la gouttière d' $\text{HCl N}/10$ où il est voisin de 1 jusqu'à la valeur 7 dans le gel inaltéré, et nous pouvons considérer dans cette région de transition une mince tranche de $\text{pH} 4,7$ de charge nulle qui sépare les couches de charge positive vers le bourrelet, des tranches négatives vers le gel. Dans les premières, la gélatine est sous forme de chlorure Cl^-GH^+ ; dans l'autre, sous la forme de gélatinate sodique Na^+GOH^- .

Au moment où on établit le courant, tous les ions Cl^- , et en particulier ceux qui constituent le feuillet mobile de la couche double dans la zone acide, se déplacent vers l'anode ; tous les ions Na^+ , et en particulier ceux qui dans la zone alcaline constituent le feuillet mobile de la couche double, se déplacent vers la cathode.

Mais cette évacuation bilatérale des ions combinés à la géla-

tine ne s'opère pas isolément. A la limite de la zone acide, quand un ion Cl^- abandonne un ion GH^+ , celui-ci devient isoélectrique en libérant son ion H^+ qui se trouve entraîné par le champ. Dans la zone alcaline, les ions H^+ qui ont franchi la tranche isoélectrique suivent le train des ions Na^+ entraînés par le champ et viennent se combiner avec les ions GOH^- avec formation d'eau ; ils libèrent chacun un ion Na^+ qui continue à transporter le courant et, de cette façon, rendent isoélectrique une nouvelle tranche de gel (cf. fig. 13 et 15).

Ainsi dans la région de $\text{pH} < 4,7$ le courant est transporté surtout par les ions Cl^- les plus nombreux en partie minime par les ions H^+ (au moins au début de l'électrolyse). Dans la zone isoélectrique, les ions H^+ effectuent seuls le transport. Dans le gel primitif de $\text{pH} 7$, les ions H^+ et OH^- ont une concentration négligeable, le courant est transporté uniquement par les ions Na^+ . Ce train uniforme d'ions Na^+ charrie par un mécanisme à discuter une certaine quantité d'eau qui constitue le flux d'électrofiltration. L'élimination de cette eau ne se manifeste naturellement que dans la zone évacuée par le train, par une baisse de niveau : la *dépression isoélectrique*.

L'extension du territoire isoélectrique dans le cas envisagé (gel à $\text{pH} 7$ entre gouttières HCl N/10) ne peut évidemment se faire que vers le gel. Vers le bourrelet acide, l'extension est en effet très rapidement entravée par la force de diffusion de l'acide, accrue elle-même par le champ. Très rapidement, on y aboutit à un état d'équilibre dans lequel la force exercée par le champ sur les ions Cl^- (vers la gouttière) est exactement équilibrée par la force de diffusion créée par le gradient de concentration et dirigée vers le gel. Nous savons, par les mesures de conductibilité du chapitre IV (§ 30), que ce gradient est considérable, puisque la conductibilité passe de 1 à 2.000 sur une longueur évaluée à une fraction de millimètre. Lorsque l'équilibre est établi entre ces deux forces, l'état du bourrelet est stationnaire, et évidemment aussi la répartition des concentrations d'acide, ce qui revient à dire que dans le bourrelet les ions Cl^- sont immobiles et ne participent plus au transport du courant qui est assuré par les ions H^+ seuls.

L'étude de la longueur du bourrelet suivant les conditions expérimentales confirme cette interprétation :

1° Supposons que le bourrelet acide soit stable dans une préparation, c'est-à-dire que l'électroosmose et la diffusion se fassent équilibre. Si nous diminuons l'intensité du courant le

champ diminue ainsi que l'électrosmose et la diffusion devient prépondérante ; le bourrelet s'allonge :

Pour un gel de pH 7 à 7,5 % entre gouttières HCl N/10, le bourrelet (arrivé à l'équilibre au bout d'une demi-heure) ne dépasse pas 5 m/m pour un courant de 3 ma (fig. 10, I).

Si on diminue le courant d'électrolyse, en l'amenant par

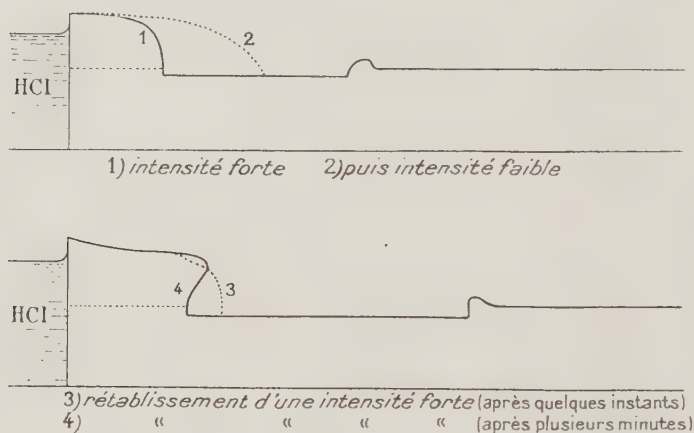


Fig. 14.

exemple à 0,1 ma, on voit le bourrelet s'allonger et atteindre (fig. 10, 2) 10 à 12 m/m en une demi-heure ; si à ce moment on rétablit l'intensité de 3 ma, la limite du bourrelet recule vers l'anode en devenant extrêmement abrupte, et même en prenant une forme concave (fig. 14, 3 et 4), tant est intense le processus de rétrocession.

2° Avec des solutions d'acide plus diluées N/100 ou N/1000 les bourrelets sont plus étroits, puisque la diffusion est moins intense ; au contraire, avec des acides plus concentrés, le bourrelet est plus long.

3° En gels contenant des électrolytes neutres, l'entraînement de l'acide par le champ est considérable ; il l'emporte sur l'électrosmose : le bourrelet est d'autant plus large que la richesse en électrolyte est plus grande. Au delà d'une certaine concentration, la vitesse d'extension du bourrelet est supérieure à celle de la zone isoélectrique qui n'apparaît plus (§ 25 bis, fig. 6 b).

40. — D. Cas d'un gel de pH inférieur à 4,7, électrolysé entre gouttières d'alcali.

Reprenons l'expérience du § 23 sur un gel de pH 4,12 pré-

paré par addition d'HCl à de la gélatine isoélectrique, électrolysé entre gouttières de NaOH N/10. L'EF dans le gel est dirigée vers l'anode, sauf dans les régions imbibées de NaOH, contiguës aux rigoles, où elle est dirigée vers la cathode.

a) *Du côté de la rive anodique.*

Au niveau du front de diffusion, les deux flux sont convergents, c'est-à-dire dirigés l'un vers l'autre, le gonflement est plus important que si la gouttière était garnie d'électrolyte neutre.

b) *Du côté de la rive cathodique.*

Les deux flux sont divergents.

On peut encore isoler une tranche du pH 4,7 qui sépare la zone d'électrofiltration négative vers la rigole du gel primitif où l'électrofiltration est positive; on assiste encore à l'éclosion d'une zone isoélectrique, par le même mécanisme que dans le cas précédent, mais l'extension est très rapidement limitée vers la cathode, par suite de la haute concentration en alcali qui crée un gradient de concentration élevé, équilibrant le flux d'électrofiltration.

Au contraire, vers le gel acide, la concentration beaucoup moindre permet l'extension de la zone. Celle-ci s'opère par lyse d'HCl libre ou combiné à la limite de progression : les ions Cl^- se dirigeant vers l'anode, les H^+ vers la cathode à travers la zone isoélectrique.

Les ions H^+ traversent seuls la zone isoélectrique et vont au sein même du bourrelet former de l'eau avec les ions OH^- de la soude. Lorsque le bourrelet est arrivé à stabilité, les ions Na^+ ne participent plus au transport du courant qui est assuré par les seuls ions OH^- .

La formation de la zone isoélectrique dans les gels alcalins électrolysés entre gouttières acides ou de gels acides entre gouttières alcalines, s'opère donc par le même processus; l'extension unilatérale provient uniquement des particularités des conditions expérimentales, mais on peut réaliser des systèmes où l'extension est bilatérale comme dans l'expérience suivante :

CAS PARTICULIER D'EXTENSION BILATÉRALE DE LA DÉPRESSION.

A partir de gélatine isoélectrique, on forme deux gels : l'un acide, l'autre basique, par addition des mêmes quantités respectives d'HCl et d'NaOH 0,3 millimol. gr. de l'un et de l'autre par gr. de gélatine. Ces deux gels de pH respectifs 4,15 et 8,05 sont placés bout à bout et soumis à l'électrolyse en plaçant l'anode dans le gel acide, la cathode dans le gel alcalin.

Au bout de quelques instants on voit se former à la soudure des deux gels une zone déprimée, s'étendant aux dépens à la fois du gel acide et du gel alcalin vers l'anode et vers la cathode avec une vitesse égale. La figure 15 schématise l'ensemble des phénomènes dans ce cas particulier.

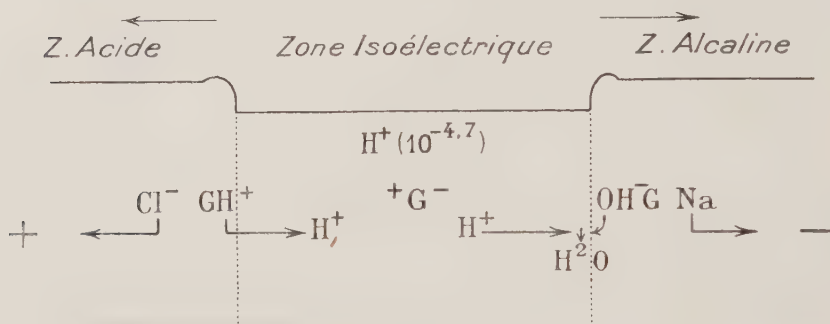


Fig. 15.

41. Interprétation des caractères des dépressions anodique et cathodique.

1° *L'aspect général des préparations et, en particulier, la netteté des limites de séparation entre les différentes zones s'explique par la différence du champ électrique qui y règne.*

Comme nous l'avons dit, la région isoélectrique offre une résistivité très élevée et le champ y est beaucoup plus important que dans le gel non altéré ; de sorte que même si à un instant donné, nous supposons que la transition entre les deux portions s'effectue par échelonnement progressif des concentrations, le champ étant inversement proportionnel à la richesse en ions, les ions retardataires sont soumis à une force d'autant plus grande qu'ils sont plus clairsemés et ils rattrapent les autres, grâce à leur vitesse accélérée.

On trouve l'illustration de ce fait dans l'expérience suivante :

Lorsqu'on interrompt l'électrolyse sur lame pendant 15 à 20 minutes, on voit la limite de progression de la zone isoélectrique, primitivement nette, s'atténuer progressivement et disparaître : les forces de diffusion effaçant la discontinuité des concentrations. Mais quelques secondes après une nouvelle fermeture du circuit, la limite se reforme, avec une netteté d'autant plus grande que le courant est plus intense.

2° *La disposition parfaitement rectiligne des limites entre*

zones s'explique de même par la très haute résistivité de la zone isoélectrique, même si au début, par suite d'un mauvais contact de l'électrode avec le gel, l'électrolyse ne s'opère qu'en des points limités, l'irrégularité de la ligne de progression qui en résulte s'atténue très rapidement parce que les « tubes de courant » qui correspondent aux points les plus avancés voient de ce fait leur résistance s'accroître considérablement, aussi, leur vitesse de progression diminue-t-elle automatiquement.

Enfin, les caractères de la vitesse d'extension de la zone isoélectrique sont bien conformes à l'interprétation qui vient d'être exposée :

3° La progression de la dépression est conditionnée par le retour à la neutralité de la gélatine combinée, avec Cl^- en gel acide, avec Na^+ en gel alcalin. Nous avons vu que ce phénomène est intimement lié à la traversée de la zone isoélectrique par les ions H^+ : A la migration d'un nombre déterminé d'ions H^+ dans la zone isoélectrique est liée la neutralisation d'un nombre équivalent d'ions GOH^- ou GH^+ aussi la vitesse d'extension de la zone isoélectrique est proportionnelle au nombre d'ions d' H^+ qui la traversent, c'est-à-dire à l'intensité du courant (Cf. § 28, 1°).

4° A égalité de pH et sous la même intensité de courant, plus la gélatine est concentrée, plus le nombre de charges à neutraliser par unité de volume est grand, plus la vitesse d'extension est petite (§ 28, 2°). De même plus le pH s'écarte du point isoélectrique, plus la charge à neutraliser est élevée et plus la progression est lente (§ 28, 3°). L'extension de la dépression ne dépend donc pas de la mobilité des ions combinés à la gélatine pourvu que l'intensité soit la même de sorte que la vitesse d'extension est la même dans des préparations alcalinisées avec des quantités équivalentes de KOH , NaOH , LiOH (Cf. § 32).

Cependant dans ces gels de pH voisin de 7, les seuls ions mobiles sont pratiquement K, Na, Li ; comme ils sont amenés à se déplacer à la même vitesse, les champs dans ces préparations sont nécessairement en raison inverse des mobilités ainsi que le met en évidence le tableau du § 32.

42. Signification de la vitesse d'extension.

A condition de maintenir l'intensité constante dans la préparation, nous avons vu que le champ et la vitesse d'extension de la dépression restent constants, cette dernière représente la vitesse de déplacement du « train » des ions qui quittent l'électrode

correspondante. Le quotient de cette vitesse par le champ dans la partie non altérée représente donc la *mobilité* des ions.

Dans le tableau suivant sont consignés les résultats des mesures relatives aux ions Cl — K, Na, Li dans des gels de trois concentrations différentes : 2,9, 8,3 et 25,3 % (en gélatine sèche).

C = 25,3 %	C = 8,3 %	C = 2,9 %	Mobilité limite
Cl 2,78	4,75	6,10	6,70
K 2,97	4,78	5,95	6,60
Na 2,16	3,76	4,29	4,50
Li 1,33	2,48	3,26	3,40

La courbe (fig. 16) représente les variations des mobilités en fonction de la concentration. L'extrapolation pour la concentration zéro donne des valeurs qui diffèrent de moins de 10 % des mobilités calculées d'après les valeurs de Λ_{∞} ; elles sont toujours supérieures à ces valeurs, ce qui résulte peut-être d'une évalua-

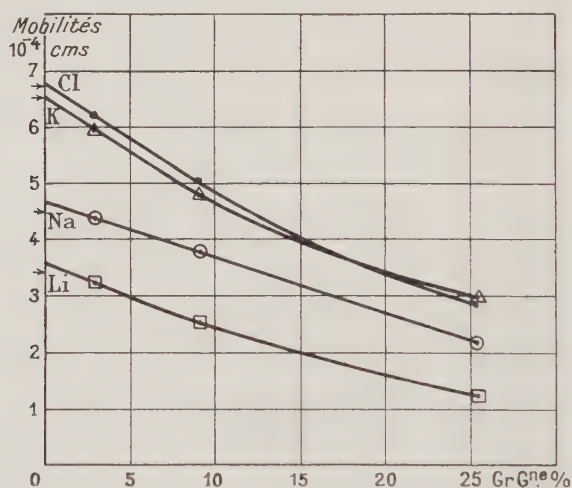


Fig. 16.

tion systématiquement défectueuse du champ. Celui-ci n'a en effet pas tout à fait la même valeur en surface et en profondeur, nous avons toujours pris la valeur trouvée en profondeur qui est plus faible de 3 à 4 % en général, à cause, vraisemblablement, du fait que la concentration en gélatine est plus grande en surface.

L'approximation à laquelle nous parvenons est très supérieure à celle qu'ont obtenue LODGE [14] ou WHETHAM [15] dans l'eau.

43. Signification du dégonflement.

Nous avons considéré que le développement de zones de dégonflement dans l'électrolyse d'un gel était dû à l'électroosmose. Or dans la dépression (ainsi que nous le démontrerons directement au chapitre VII, § 53) le flux d'E'O est nul. Le flux uniforme qui chemine dans le gel inaltéré, est donc mesuré par la diminution de volume que subit la portion de gel qui se dégonfle par seconde (à la limite des deux zones). Il en résulte que le débit du flux d'électroosmose est égal au produit $V \cdot d \cdot l$ de la vitesse d'extension de la zone isoélectrique V , par la différence d de niveau entre les deux zones, et par la largeur l du gel. Rapporté à 1 cm^2 de section, et à un champ de 1 volt/cm , le débit Δ a donc pour expression, en appelant D l'épaisseur primitive du gel, et E le champ dans le gel alcalin non altéré :

$$\Delta = \frac{V \cdot d \cdot l}{D \cdot l \cdot E} = \frac{V}{E} \cdot \frac{d}{D}$$

$\frac{V}{E}$ représente la mobilité des ions dans le gel non altéré : nous l'avons calculée au § précédent d'après les mesures de V et de E .

$\frac{d}{D}$ est le dégonflement relatif dans la zone isoélectrique qui a été mesurée au § 29.

Le flux d'électroosmose apparaît donc comme étant le produit de la mobilité des ions par le dégonflement relatif. La méthode d'électrolyse permet de dissocier ces deux facteurs.

Nous ne chercherons pas à interpréter ici pourquoi, ainsi que nous l'avons montré au § 29, le dégonflement croît du simple au double lorsqu'on remplace l'ion K par l'ion Li , nous reviendrons sur cette question dans l'interprétation de l'électroosmose au chapitre VIII.

44. Propriétés de la gélatine des dépressions.

Les propriétés physico-chimiques de la gélatine des dépressions s'interprètent assez facilement au moins qualitativement.

La gélatine des dépressions est exempte de tout ion étranger ; le fait est particulièrement évident, si l'on considère l'expérience de la fin du § 39 figurée sur le schéma (fig. 15), puisque, outre

les ions H et OH, le gel de gauche ne contient comme ions mobiles que des Cl ; le gel de droite que des ions Na⁺. Il faut donc se demander *quels sont les anions qui équilibrent dans la gélatine des dépressions la concentraion des ions H⁺ 10^{-4,8}*. Ce ne peut être que des ions G⁻ en excédent sur les ions G⁺, autrement dit, cette gélatine n'est pas rigoureusement isoélectrique. La théorie simplifiée des ampholytes nous apprend en effet qu'une solution d'ampholyte pur ne peut être théoriquement au point isoélectrique, mais qu'elle s'en rapproche d'autant plus que la concentration est plus élevée.

Il semble pourtant que l'écart avec le point isoélectrique du pH d'un gel de gélatine pure à 10 ou 20 % doive être très petit, puisque l'écart entre les concentrations des deux formes G⁺ et G⁻ est de 10^{-4,8} ; cependant nous ne connaissons pas les proportions respectives des ions G⁺, G⁻, -G⁺ (ion mixte), G (molécule non ionisée) au point isoélectrique, ni le mécanisme des transformations isomériques que paraît subir la molécule de gélatine, en passant de la forme G⁺ à la forme G⁻ (J. LLOYD [2], DAKIN [3]).

C'est pourquoi nous avons considéré comme nécessaire de démontrer, par l'étude de l'électroosmose, que la gélatine des dépressions est bien isoélectrique.

Les variations du pH avec la dilution (§ 32) s'expliquent par ce qui vient d'être dit : plus la concentration de la solution d'ampholyte diminue, plus son pH s'écarte du point isoélectrique vers la neutralité (pH 7).

La diminution de la conductivité, lorsque la concentration diminue (§ 31), s'explique corrélativement par la diminution de la concentration en ions H, seuls ions mobiles dans le gel (1).

Enfin, le fait que la conductivité du gel augmente progressivement avec le temps s'explique par la libération en très petite quantité de produits d'hydrolyse alcalins, peut-être d'ammoniaque ; en effet, lorsqu'on électrolyse de la gélatine rendue iso-

(1) Le calcul de la conductivité des gels à partir des valeurs du pH, même en admettant que la conductivité moléculaire limite de l'ion H, dans la gélatine est la même que dans l'eau, conduit à des valeurs nettement plus faibles que celles que donne l'expérience :

La valeur de Λ_{∞} est pour H (19⁰) environ 317. La conductivité λ du gel devrait être approximativement $a \cdot \Lambda_{\infty}$ en appelant a l'activité de l'ion H.

soit pour le gel à 34 % de pH 4,82 $\lambda = 317 \cdot 1,51 \cdot 10^{-8} = 0,48 \cdot 10^{-5}$ mhos.

pour le gel à 4,3 % de pH 5,02 $\lambda = 317 \cdot 0,89 \cdot 10^{-8} = 0,28 \cdot 10^{-5}$.

Alors que les conductivités expérimentales sont respectivement $1,76 \cdot 10^{-5}$ et $0,648 \cdot 10^{-5}$.

Peut-on invoquer encore un équilibre avec des produits d'hydrolyse ?

électrique depuis quelques heures, on constate que la résistivité n'augmente pas uniformément et simultanément dans toute la préparation, mais qu'une zone de résistivité élevée se développe à partir du pôle + et s'étend progressivement vers la cathode, indiquant que la gélatine s'est alcalinisée par rapport au point isoélectrique.

45. Electrolyse d'un gel isoélectrique contenant un électrolyte neutre (§ 25, fig. 6; § 34, fig. 9).

L'interprétation du phénomène paraît aisée : sous l'action du champ, le train des cations quitte l'anode, et laisse derrière lui la dépression anodique qui livre seulement passage aux anions, la gélatine y est donc acide par rapport au point isoélectrique, mais l'écart est peu important (0,05 pH) car les anions y sont très clairsemés ; en effet, la résistivité y est augmentée du fait du départ des cations, le champ y est donc plus élevé et la vitesse des anions plus grande que dans la partie de gel inaltéré : dès qu'ils pénètrent dans cette région, les anions prennent donc leur distance, leur concentration est réduite. De même, la concentration des cations est réduite dans la dépression cathodique, le champ y est élevé, et le pH légèrement plus haut mais peu écarté du point isoélectrique (0,08 pH au maximum).

Ici encore, la vitesse d'extension des zones représente la vitesse de déplacement des trains d'ions, sous l'action du champ uniforme qui règne dans la plage centrale. On déduit la mobilité de ces ions en mesurant la vitesse d'extension des dépressions et le champ dans la plage centrale inaltérée au cours d'une électrolyse sous courant constant.

Dans le tableau suivant nous avons inscrit les mobilités correspondant aux gels à 2,9 % du § 34, et également celles qu'on déduit de mesures en gel à 8,3 et 25 %.

Ces valeurs sont du même ordre que celles que nous avons trouvées en gels acides ou alcalins.

Concentration	K	Cl	Na	Cl	Li	Cl
2,9 %	5,97	6,12	4,02	6,05	3,22	6,22
8,3 %	4,97	5,02	3,84	5,07	2,58	4,96
25,3 %	2,98	2,80	2,14	2,92	1,40	2,78

L'électrolyse d'un gel isoélectrique contenant un électrolyte neutre est une illustration intéressante du schéma classique de

l'électrolyse d'un sel en vue de déterminer les nombres de transport de ses ions par la perte de concentration des compartiments anodique et cathodique ; la déperdition de concentration de chaque compartiment se lit ici directement sur la préparation par la longueur des dépressions. Le rapport des dépressions anodique et cathodique indique, en effet, quelles que soient les variations d'intensité du courant d'électrolyse, le rapport des nombres de transport réel (cf. § 34).

Soit.....	1,025	au lieu de.....	1,016	calculé
—	1,55	—	1,49	—
—	1,95	—	1,97	—

Nous ne discuterons pas ici le mécanisme du développement des dépressions anodique et cathodique, nous le ferons au chapitre VIII, en étudiant les phénomènes d'électroosmose.

REMARQUE. — Dans l'électrolyse d'un gel isoélectrique contenant une grande quantité d'électrolyte neutre les bourrelets envahissent la préparation et ne permettent pas l'éclosion des dépressions anodique et cathodique, car l'entraînement par le champ des ions H^+ et OH^- s'exerce au maximum, en raison de la richesse en électrolyte.

46. Préparation de la gélatine isoélectrique.

L'étude qui précède nous permet de déduire un procédé très simple de préparation de la gélatine isoélectrique.

Il est avantageux d'opérer sur de la gélatine concentrée. On introduit de la gélatine en solution à 25 ou 30 % dans une cuvette rectangulaire, par exemple, cuvette de développement de plaques photographiques 9/12 sous 2 à 3 cm. d'épaisseur. Une profonde rigole est creusée en bordure des deux petits côtés de la cuvette, deux fils de platine servant d'électrode sont introduits de façon à répartir le courant dans toute la largeur du gâteau de gélatine. Un peu d'eau distillée, versée dans les rigoles, facilite la régularité de répartition du courant. Celui-ci est fourni par une source quelconque, nous utilisons ordinairement un redresseur (pour charge d'accumulateur, 80 à 120 volts) avec une résistance suffisante pour abaisser le courant à 0,5 ou 1 millia. par cm^2 soit environ 15 à 20 ma en tout.

Le gel est couvert pour éviter l'évaporation et abandonné à l'électrolyse pendant 24 ou 36 heures. Il faut s'assurer surtout, pendant les premières heures, qu'il ne chauffe pas exagérément. Au bout d'un temps plus ou moins long (2 ou 3 heures), on voit

se former, à partir d'une des électrodes, une limite très fine qui sépare la zone isoélectrique du reste du gel. Au voisinage de chaque électrode, le gel subit un gonflement localisé qui représente le bourrelet acide et qui s'accroît très lentement au cours de l'électrolyse. Vers la fin de l'opération, la dépression s'étend de plus en plus lentement à cause de la réduction progressive du courant, résultant de l'augmentation de résistance de la préparation. Il n'est pas possible d'y remédier par une élévation de la tension d'électrolyse à cause de l'élévation de la température qui en résulterait et ferait fondre le gel.

Au bout de 36 heures, la zone isoélectrique ne s'étend pratiquement plus, on démoule le gâteau, et on distingue facilement la région centrale isoélectrique très légèrement dégonflée, des bourrelets acides et alcalins, qui en sont séparés par une ligne très finement tracée.

On facilite cette séparation en introduisant dans la solution de gélatine primitive, quelques gouttes d'une solution de bleu de méthylène, et quelques gouttes d'une solution de rouge de méthyle, par exemple. Le premier, électropositif, s'accumule à la limite du bourrelet alcalin, le deuxième, électronégatif, à la limite du bourrelet acide. Il est alors extrêmement aisé d'isoler la partie centrale isoélectrique, car les colorants sont accumulés à la limite de celle-ci avec les bourrelets. Il suffit donc d'éliminer la zone colorée.

Lorsqu'on n'a pas besoin de gels très concentrés, il est plus aisé, et plus rapide, de partir de solutions un peu moins concentrées (15 à 20 %), surtout si la gélatine est riche en impuretés ioniques.

Le segment isoélectrique ainsi extrait est fondu. Si la solution n'est pas limpide, on la filtre sur un entonnoir à réchauffement, et de toutes façons on la soumet à nouveau à l'électrolyse, entre fils de platine, de façon à éliminer les dernières traces d'impureté ionique.

Cette opération ne demande que quelques heures, car elle peut s'effectuer sous une tension de 2 à 300 volts (dans les conditions précédemment décrites), on voit en général se déposer encore au voisinage des électrodes une très petite quantité de colorants rouge et bleu, qui marquent les zones à éliminer.

La gélatine ainsi obtenue a une teneur de cendres inférieure à 0,004 % (1).

Comme on l'a vu au § 42, le pH des gels très concentrés peut

(1) Ce procédé a été appliqué par nous à la préparation d'autres protéines (C. R. A. S., 1936, 203, p. 55).

être considéré comme correspondant au point isoélectrique. Si on désire avoir des gels ou des solutions isoélectriques moins concentrés de gélatine, il faut diluer la gélatine *pure* ainsi obtenue dans une solution d'un acide quelconque de même pH.

Le procédé qui vient d'être décrit est avec l'électrodialyse le seul moyen d'obtenir de la gélatine *pure* et exempte de tout ion étranger, ainsi que DHÉRE [4] y a insisté dès 1912.

On a décrit de nombreux procédés de purification de la gélatine par électrodialyse. De nombreux auteurs emploient des diaphragmes de parchemin, entre autres DHÉRE [4], SHUMPEL, OKA [5].

Pour réduire l'électroosmose à travers la membrane positive différentes solutions ont été proposées. B. SCHWERIN [6] utilise une membrane animale.

Dans le dispositif décrit par W. RUPPEL et WOLF [7], la membrane positive est constituée par une feuille de gélatine chromée. Le procédé de FREUNDLICH et L. F. LOEB [8] diffère peu du précédent dans son principe.

SHEPPARD, S. SWEET et A. J. BENEDICT [9] font l'électrodialyse entre une anode d'or et une cathode d'argent, la gélatine à 5 % étant placée dans un vase poreux au milieu d'une cuve remplie d'eau périodiquement renouvelée; au bout de 2 à 3 semaines le taux de cendres est réduit de 1,5 % à 0,1 %.

Enfin, H. BECHOLD et ROSENBERG [10] associent l'ultrafiltration à l'électrodialyse. (Voir électrodialyse dans la gélatine, *Revue générale*, de SCHONFELDT [11].)

Notre méthode réalise une *électrodialyse* parfaite de la gélatine, sans appareil, et surtout *sans membrane*; elle présente donc au point de vue pratique un avantage considérable sur l'électrodialyse qui exige des appareils plus ou moins compliqués, où la membrane, malgré les perfectionnements introduits, laisse toujours plus ou moins passer l'eau extérieure et où la purification est très longue et souvent incomplète.

Notre procédé appliqué à de petites quantités permet en 3 à 4 heures d'obtenir une centaine de grammes de gel isoélectrique.

Il présente de plus sur l'électrodialyse avec membrane l'avantage de pouvoir s'appliquer commodément à des gels concentrés dont le pH est très peu écarté du point isoélectrique.

Enfin la méthode proposée possède avec l'électrodialyse l'avantage considérable d'aboutir *automatiquement* à la gélatine isoélectrique, alors que les procédés chimiques habituels, dont celui de LOEB est le type, risquent de fournir une gélatine non isoélec-

trique. En effet, de nombreux auteurs [12] ont insisté sur les écarts importants entre le pH isoélectrique des gélamines suivant leur provenance et suivant les traitements subis; nous même, avons trouvé des valeurs comprises entre pH 4,68 et 5,32 pour des gels de concentration voisine de 10 %. Lorsque, suivant le procédé de LOEB, on lave la gélamine avec une solution $\frac{N}{128}$ en acide acétique, si on a affaire à des échantillons dont le pH isoélectrique est élevé, on obtient une gélamine nettement plus acide que le point isoélectrique.

Notre méthode n'offre qu'un inconvénient, qui, croyons-nous, est commun à la plupart des méthodes d'électrodialyse, c'est que si on utilise de la gélamine commerciale, le rendement en gélamine isoélectrique ne dépasse guère 80 % (et même 60 % lorsqu'on utilise des gélamines très raffinées) (1); le reste 20 % de la gélamine primitive étant infiltré par les produits acides et alcalins d'électrolyse. Vu le prix modique de la matière première, cet inconvénient est de faible importance.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

- [1] ARRHÉNIUS. — *Zeits. Phys. Chem.*, 1892, 10, 51.
- [2] LLOYD (J.). — *Bioch. Journ.*, 1920, 2, 14.
- [3] DAKIN. — *J. Bioch. Chem.*, 1913, 13, 357.
- [4] DHERE (Ch.). — *Ann. Physiol. et Physicoch. Biol.*, 2, 95, 102, (1926).
- [5] SHUMPEI OKA. — *J. Soc. Chem. Ind. (Japon)*, 1927, 30, 396.
- [6] SCHWERIN (B.). — *U. S.*, juillet 1931, I, 235.
- [7] RUPPEL (W.) et WOLF. — *U. S.*, mars, 1923, I, p. 577.
- [8] FREUNDLICH (H.) et LOEB (L. F.). — *Bioch. Zeit.*, 1924, 150, p. 522.
- [9] SHEPPARD, SWEET (S.) et BENEDICT (A. J.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1922, 44, 1857.
- [10] BECHOLD (H.) et ROSENBERG (A.). — *Bioch. Z.*, 1925, 157, p. 85.
- [11] SCHONFELDT. — *Z. Electrochem.*, 1932, 38, 744.
- [12] SHEPPARD (S.) et HOUCK (R. C.). — *J. Physi. Chem.*, 1930-34, 2187.
 KRAEMER (E. O.) et FOURTH. — *Collo. Sympos.*, 1926, 102.
 RAWLING (S. O.) et CLARCK (W.). — *J. Chem. Soc.*, 1922, 121, 2830.
 WILSON et GALLUN. — *Ind. and. Eng. Chem.*, 1923, 16, 71.
 MEUNIER, CHAMBARD et JAMET. — *J. S. I. C. I. C.*, 1925, 200.
 GERNGROOS et BACH. — *Coll.*, 1924, 645, 1.

(1) Il est en effet préférable d'utiliser des gélamines non travaillées.

- BRIEFFER. — *Ind. a. Eng. Chem.*, 1929, 21, 267.
DERIBÈRE. — *Rev. Gén. Nat. Plastique*, 1934, 10, 363.
[13] SWYNGEDAUX (J.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1937, 126, 35.
SWYNGEDAUX (J.). — *C. R. A. S.*, 1936, 203, 54.
SWYNGEDAUX (J.). — *C. R. A. S.*, 1935, 201, 821.
SWYNGEDAUX (J.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1938, 128, 199.
[14] LODGE. — *Brit. Assoc. Reports*, 1886, 389.
[15] WHETHAM. — *Phil. trans.*, 1893, 184 A, 337 ; 1895, 186 A, 507.
-

CHAPITRE VI

INTERPRÉTATION DES EXPÉRIENCES ANTÉRIEURES

47. — A. Expériences de G. Weiss (voir § 1).

Nous avons recommencé l'expérience telle qu'elle a été décrite au chapitre premier, ou plutôt comme elle a été reprise par G. WEISS lui-même dans son exposé de titres, la gélatine salée étant coulée au fond d'un tube en U, la gélatine non salée au-dessus.

Dans ces conditions, on observe qu'à la limite des deux gels la coloration du tournesol devient plus foncée, c'est-à-dire plus bleue sous le pôle +, qu'au contraire la teinte devient plus claire, c'est-à-dire plus rosée à la limite des deux gels correspondant au pôle -. Mais si on compare ces teintes à des échantillons de la même gélatine additionnée de quantités progressivement croissantes de tournesol, on constate qu'elles résultent non pas d'un virage de la teinte primitive, mais d'un appauvrissement en colorant pour l'une, d'un enrichissement pour l'autre. En général les colorants dont l'une des teintes est bleuâtre : bleu de bromophénol (jaune-bleu), chlorophénol (jaune violet), donnent lieu à la même erreur, car de leurs teintes extrêmes, la plus absorbante et la plus saturée est le bleu, et un enrichissement en colorant est interprété comme virage vers la teinte bleue, un appauvrissement comme un virage vers l'autre teinte. Un colorant comme le rouge de méthyle, dont les teintes extrêmes sont rouge et jaune, ne laisse au contraire aucun doute sur l'interprétation. Dans un gel à pH 6, il prend une couleur orangée intermédiaire à ses deux teintes extrêmes, l'expérience de Weiss ne donne plus alors lieu à aucun changement apparent de nuance.

L'accumulation ou l'appauvrissement du colorant à la jonction des deux gels résulte de l'inégalité des champs dans les deux portions dont la résistivité est très inégale.

Ainsi qu'on l'a fait remarquer au § 36, les ions colorés du tournesol, électronégatifs, se déplacent de la cathode vers l'anode; à la limite de séparation, sous le pôle—, ils passent de la gélatine non salée à la gélatine salée, c'est-à-dire d'un champ fort à un champ faible, ils s'accumulent à la limite de séparation des zones. Sous le pôle+, ils sont apportés en quantité très faible de la région riche en électrolyte et sont évacués rapidement par la région pauvre; il en résulte une décoloration localisée.

Quant à la liquéfaction aux zones de jonction elle se produit effectivement sous le pôle—, pourvu que le courant soit assez intense à cause de l'importance du dégonflement (voir chap. III, § 20) et de la diminution de conductibilité qui en résulte. Sous le pôle+, à la limite des gels, il y a au contraire gonflement, il ne se produit pas de liquéfaction.

B. Expérience de Em. Doumer.

Dans l'expérience de Em. DOUMER (§ 2), l'élévation du niveau vers le pôle + indique, sans aucun doute, que l'E. F. est positive, c'est-à-dire que la gélatine est acide par rapport au point isoélectrique (cf. §§ 24 et 25); la zone de gonflement sous l'anode correspond au bourrelet d'infiltration acide, la zone opaque qui s'étend à partir du compartiment cathodique est une zone isoélectrique: à cette dilution (4 %) la gélatine isoélectrique est en effet fortement opalescente, son état de déshydratation constaté par l'auteur confirme bien cette interprétation, puisque c'est bien à la cathode que se développe la dépression en gel plus acide que le point isoélectrique.

Le fait que la quantité d'eau ait apparemment augmenté dans le compartiment cathodique semble indiquer que la gélatine contenait, outre de l'acide, des cations (Na ou Ca, par exemple) qui, entraînés par le champ avec leur eau de solvation, sont venus augmenter le volume d'eau du compartiment (cf. ch. VIII, § 61).

C. Expériences de MM. Chanoz et Ponthus.

L'expérience de ces auteurs (§ 5) se rapproche de la précédente parce qu'on y assiste également à la formation d'une zone de déshydratation, mais la gélatine qu'ils employaient était très certainement alcaline par rapport au point isoélectrique, ainsi que le traduit le développement à partir de l'anode de la zone de dégonflement. Les auteurs ont noté et la résistivité élevée de cette zone et son état de déshydratation relative; il s'agit donc

bien d'une zone isoélectrique, sa décoloration est simplement le fait de sa résistivité élevée : le champ y est beaucoup plus grand que dans le gel non altéré, les ions $\text{Cr}^{2+}\text{O}_7^{2-}$ la traversent donc à vitesse accélérée, leur concentration est réduite. Comme il s'agit d'un gel contenant une quantité importante d'électrolytes neutres, l'entraînement de l'acide par le champ est très important (§ 38, 4°), l'extension du bourrelet acide y est rapide (§ 39, 4°) et la zone de dégonflement anodique est envahie par la zone rouge d'infiltration acide, qui progresse vers le pôle. Cette électroosmose apparemment inverse de la zone acide est donc due à l'accélération de la diffusion acide sous l'action du champ.

D. Expériences de F. Michaud.

Toutes les expériences de F. MICHAUD (§ 3) semblent mettre en évidence un gonflement du gel (gélatine ou gélose) au voisinage de la cathode, un dégonflement au voisinage de l'anode.

Or nous avons vu que, suivant les conditions expérimentales, un gel subit soit un gonflement, soit un dégonflement au voisinage de la cathode.

Les expériences du § 26 montrent que, suivant que la gélose reçoit le courant venant de l'anode par l'intermédiaire d'une solution chlorurée ou par l'intermédiaire d'eau distillée, la région correspondante subit un gonflement dans le premier cas, un dégonflement dans le deuxième, et inversement pour l'extrémité du gel tournée vers la cathode. Aussi ne sommes-nous point d'accord avec M. MICHAUD quant à l'interprétation de ses expériences.

D'après notre étude du chapitre III, on comprend facilement que dans les expériences de F. MICHAUD les fibres de gélose se raccourcissent lorsqu'elles sont réunies au pôle +, parce que leur *surface* est alors baignée par l'eau distillée et que dans ces conditions elles subissent un *dégonflement en surface* (cf. § 37) ; il suffirait de les électrolyser en solution chlorurée et non dans l'eau distillée pour les voir se relâcher dans les mêmes conditions d'expérience. Il existe d'ailleurs une autre éventualité où la surface d'un gel se dégonfle, vis-à-vis du pôle — ; c'est le cas d'un gel de gélatine à pH inférieur au point isoélectrique en contact avec une solution chlorurée.

48. Expériences de A. Gillet.

Les faits décrits par l'auteur (voir § 4) s'interprètent aisément si on admet que la gélatine dont il s'est servi était alcaline par rapport au point isoélectrique. C'est effectivement ordinairement le cas de la gélatine du commerce, et M. GILLET ne mentionne pas qu'il ait fait subir à celle-ci un traitement quelconque pour la purifier ou la rendre isoélectrique.

Reprenons le schéma de l'électrolyse d'un gel alcalin par rapport au point isoélectrique, et superposons-lui l'électrolyse d'un gel contenant un sel comme $\text{SO}^4 \text{Na}^2$ (cf. § 25 *ter*).

Examinons d'abord le comportement des cations : ils sont chassés de l'anode par le champ et comme nous sommes en gel alcalin, il se forme de ce côté une dépression anodique dont le rôle sera d'empêcher la diffusion dans le gel des produits acides d'électrolyse, en l'espèce de $\text{SO}^4 \text{H}^2$, qui restera contenu dans le bourrelet acide. La formation de la dépression anodique avec sa limite nette est exprimée par cette constatation de l'auteur : « Les cations quittent l'anode en rangs serrés, avec une limite d'arrière-garde nette. »

Quant aux anions au voisinage de la cathode, à l'arrière-garde, ils ébauchent aussi un départ en rangs serrés, car ils sont mus par le même champ que les ions Na ; mais comme rien n'empêche de ce côté la diffusion des produits d'électrolyse, très rapidement, les ions OH dégagés sur la cathode et dont la mobilité est presque trois fois plus grande, rattrapent l'arrière-garde des ions SO^4 et concourent avec eux au transport du courant. Ici encore nous assistons à un entraînement de l'alcali par le champ, dont l'importance est très grande en raison de la teneur élevée en électrolyte (cf. §§ 38 et 39, 4°). Cette extension rapide des ions OH est exprimée par A. GILLET par cette remarque que « la courbe de diffusion de la soude est allongée vers l'anode par rapport à ce qu'elle est en l'absence du champ ». Il résulte en outre de cette invasion par les oxhydriles OH , une diminution du champ qui contribue à retarder la marche des ions SO^4 , et d'autant plus qu'ils sont plus voisins de la cathode. Dès que la soude a atteint une certaine concentration, les SO^4 n'avancent pour ainsi dire plus.

Cette immobilisation des anions par l'invasion des produits d'électrolyse n'est pas une vue théorique, elle est très facile à mettre en évidence expérimentalement au moyen d'anions colorés. Le phénomène se produit d'autant plus facilement que le courant d'électrolyse est relativement faible et que le gel est

plus concentré en électrolyte neutre. Prenons deux préparations de gélatine de pH 7 à 10 % colorées par du chlorophénol, laissons l'une intacte et introduisons dans l'autre du NaCl pour réaliser une concentration N/100 ; soumettons-les à un même champ d'environ 1 volt/cm par électrolyse entre électrodes de platine. Dans la première, nous voyons le colorant quitter la cathode en rangs serrés, tandis que dans la deuxième, le colorant reste sur place, par suite de l'importance de la diffusion des produits alcalins d'électrolyse. Cette influence de la concentration en électrolyte neutre sur l'immobilisation des anions s'explique d'autant plus facilement que pour entretenir un même champ dans deux préparations, l'une dix fois plus conductrice que l'autre, il faut faire passer dans la première un courant dix fois plus important ; la production d'alcali à la cathode est aussi dix fois plus importante dans le même temps, il n'est dès lors pas étonnant que l'invasion de la préparation par ces produits diffusés soit massive.

Dans la région non altérée du gel, les ions SO^4 se déplacent en un train uniforme ; arrivés à la dépression anodique, ils la traversent avec une vitesse accélérée, et parviennent enfin au bourrelet acide. Comme le remarque M. GILLET, tout se passe comme s'ils ne venaient pas toucher l'électrode, comme le font les ions Na à la cathode, qui, une fois déchargés et transformés en soude, diffusent dans la masse du gel ; ici, aucune diffusion ne paraît se produire, car elle est entravée par l'électrofiltration dirigée vers l'anode, aussi on peut penser que les ions parvenus à la limite du bourrelet ne progressent pas jusqu'à l'électrode, ce qui est au demeurant partiellement exact, car le champ devient ici subitement très petit, en raison de la conductibilité considérable (§ 30, fig. 7) du bourrelet acide, et le courant est véhiculé en majeure partie par les ions H^+ .

M. GILLET remarque : « La vitesse des cations varie énormément avec la densité du courant, alors que celle des anions n'en paraît pas dépendre : un corollaire de ce fait est que les nombres de transport (qu'on peut déduire aisément de nos résultats) varient beaucoup : de 0,393 à 1,67 pour SO^4 , par exemple pour des densités variant du simple au double. »

Ce fait s'explique fort bien : nous avons vu que la limite de progression de la dépression anodique se déplace avec une vitesse proportionnelle au champ (Chap. IV, § 27). Quant à l'évacuation de la zone cathodique, elle est fonction du temps qui sépare le début de l'électrolyse, de l'instant où l'invasion des oxydrides OH est suffisante, pour supprimer pratiquement le

déplacement des ions SO^4 . En augmentant l'intensité du courant, on accélère le départ des ions SO^4 , mais la même accélération est imprimée à la production et à l'entraînement de la soude par le champ, de sorte que le résultat est pratiquement le même ; la répartition finale des ions SO^4 doit être à peu près indépendante de l'intensité de courant.

M. GILLET signale aussi certaines particularités dans la répartition du courant, qui ne nous paraissent pas en contradiction avec les lois de l'électrolyse. « En chaque point de la zone anodique, le courant anionique semble arrêté quand une molécule de Na^2SO^4 disparue a été remplacée par deux molécules de H^2SO^4 . Le même arrêt se produit à la cathode quand à l'arrivée de trois molécules de Na OH correspond le départ d'une molécule de Na^2SO^4 . La cause de cet équilibre nous échappe encore en partie. »

Dans le gel inaltéré, le courant est transporté essentiellement par des ions SO^4 et Na^2 , avec des nombres de transport :

0,39 pour Na	0,61 pour $1/2 \text{ SO}^4$
soit 4 ions Na^+	pour 3 ions SO^4

A l'arrière-garde des cations, pour le passage d'un Faraday, un équivalent d' SO^4 — passe dans la dépression anodique puis que le courant y est transporté par les seuls ions SO^4 —. Pour ce passage d'un équivalent, 0,4 équivalent d'ions Na se déplacent vers la cathode, donc le compartiment anodique perd 0,4 équivalent Na, soit 0,4. $1/2 \cdot \text{SO}^4 \text{ Na}^2$ pour un gain d' $\text{SO}^4 = 1/2 \text{ SO}^4 \text{ H}^2$, ce qui donne comme proportion 0,5 $\text{SO}^4 \text{ H}^2$ formés pour 0,2 $\text{SO}^4 \text{ Na}^2$ disparus, ce qui est proche de la proportion de 2 $\text{SO}^4 \text{ H}^2$ formés pour 1 $\text{SO}^4 \text{ Na}^2$ perdu indiquée par A. GILLET, soit 2,5 $\text{SO}^4 \text{ H}^2$ gagnés pour 1 $\text{SO}^4 \text{ Na}^2$ perdu. Au voisinage de la cathode, à un équivalent Na OH libéré, correspond théoriquement une perte du compartiment cathodique de 0,6 ($1/2 \text{ SO}^4$), soit $1/3$ de molécule gramme, proportion indiquée par l'auteur.

Enfin M. GILLET signale une particularité qu'il nous est difficile d'interpréter en l'absence de précisions sur les conditions d'expérimentation, qu'on ne peut d'ailleurs reprocher à l'auteur, vu le caractère nécessairement succinct de cette publication, qu'il annonce devoir être suivie d'un mémoire plus explicite, que nous n'avons pu trouver dans la littérature : « On trouve de plus que la teneur globale en SO^4 de la zone alcaline cathodique est constamment égale à celle de la zone qui serait atteinte par la diffusion simple, sans courant, du Na OH

libéré et égale à la teneur globale en SO_4^{2-} de la zone acide anodique. »

Ce fait, dont nous ne connaissons pas le degré de généralité suivant les conditions expérimentales : intensité, temps d'électrolyse, teneur en sulfate, nous paraît d'importance très secondaire ; nous pensons avoir donné de l'ensemble de l'expérience une explication satisfaisante qui montre que les phénomènes de migration anormale décrits par A. GILLET reconnaissent pour origine la dissymétrie créée par la formation à l'anode d'une dépression anodique empêchant la diffusion des produits acides d'électrolyse.

49. Expériences de M^{lle} S. Veil.

Les expériences de M^{lle} S. VEIL ont servi de point de départ à ce travail, elles constituent un cas particulier d'électrolyse de la gélatine entre électrodes de platine (§ 25) dont l'interprétation a été donnée au chapitre V (§§ 39 et 45). Cet auteur mentionne en particulier l'existence de deux dépressions, l'une très marquée au voisinage de l'anode, l'autre plus estompée près de la cathode. Si nous nous reportons à ce qui a été dit au § 25 *ter* nous en déduisons que la gélatine utilisée était légèrement alcaline par rapport au point isoélectrique et qu'elle contenait une quantité moyenne d'impuretés salines. Nous avons fourni l'interprétation de la formation des zones de gonflement et de dégonflement. Nous avons remarqué, comme l'auteur, que l'œdème cathodique perd sa transparence, mais nous ne pensons pas, comme elle, qu'il s'agit d'un changement de structure du gel, nous attribuons cette particularité à la précipitation des sels de calcium dans le bourrelet alcalin, ce métal constituant une partie notable des impuretés électrolytiques de la gélatine commerciale ; il suffit en effet, après l'avoir fondu, d'acidifier la gélatine qui le constitue, pour voir disparaître cette opalescence. D'ailleurs, une gélatine alcaline préparée par addition de soude à de la gélatine isoélectrique, reste parfaitement transparente au niveau du bourrelet cathodique pendant l'électrolyse.

Nous ne pensons pas non plus, comme M^{lle} VEIL le suggère, que l'œdème cathodique soit doué d'une activité réductrice particulière (§ 6) et nous interprétons la formation de précipités à la limite du bourrelet cathodique que nous avons nous-même retrouvé par électrolyse avec électrodes attaquables, comme résultant de l'élévation brusque du pH qui détermine la transformation des sels métalliques en hydrates insolubles ; de fait,

les hydrates des métaux utilisés par l'auteur (Ph, Cu, Ni, Ag) sont insolubles. Ces hydrates une fois précipités ne progressent plus, d'autant plus que le champ devient à ce niveau très petit.

Nous n'insisterons pas sur les dérogations apparentes des gels de gélatine envers la loi d'Ohm. Nous avons montré (Ch. IV) que cette loi s'applique dans les segments homogènes de la préparation.

Quant à la migration anormale des ions colorés et à la formation des stries, nous en avons donné l'interprétation dans les différents cas possibles au Chapitre IV, § 36.

Nous pouvons donc considérer, au terme de ce chapitre (1), que contrairement aux conclusions de plusieurs auteurs, les phénomènes d'électrolyse des gels de gélatine ne sont aucunement anormaux, mais bien conformes aux lois connues de la physique; les aspects inattendus de l'électrolyse des gels résultent essentiellement du rôle considérable qu'y joue l'électroosmose alors que la diffusion par rapport aux solutions aqueuses est extrêmement réduite.

(1) Nous n'avons pas mentionné dans cette revue des antériorités certaines expériences relatives à l'électrolyse entre fils de platine d'ovalbumine coagulée, de sang défibriné, de tissus animaux, qui n'entrent pas dans le cadre de ce travail. Ces phénomènes qui mettent en évidence la formation d'une zone de très haute résistivité au contact du pôle + relèvent d'un mécanisme absolument semblable à la formation de la zone isoélectrique dans les gels de gélatine. Les phénomènes revêtent dans ce cas un aspect particulier, parce que ces tissus, moins hydrophiles que la gélatine, laissent s'échapper la presque totalité de leur eau par électroosmose, leur résistivité devient énorme dans une zone très limitée; l'élévation de température qui en résulte coagule les tissus et détermine une interruption du courant et si la tension est suffisamment élevée, de petites étincelles éclatent entre l'aiguille et le coagulum (BORDIER-BRANLY) (1).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

Voir bibliographie chapitre premier.

BRANLY. — *Annales Electrobiologie*, 1901, 3 p., 627.

BORDIER et GILLET. — *Arch. Elec. Méd.*, 1901, 9 p., 677.

BORDIER et GILLET (A.). — *C. R. A. S.*, 1901, 132, 1239.

BRANLY. — *C. R. A. S.*, 1901, 192, 1361.

CHAPITRE VII

MESURE DIRECTE DE L'ÉLECTROOSMOSE

Nous avons été amené à conclure avec une grande probabilité, au chap. IV, que la gélatine des dépressions anodique et cathodique est à l'état isoélectrique. Pour en avoir la certitude, nous montrerons que l'électroosmose y est nulle, et que suivant qu'on modifie légèrement son pH dans le sens acide ou alcalin, l'électroosmose y devient très nette dans un sens ou dans l'autre. D'autre part, les travaux de GLIXELLI ont fait planer un doute sur l'exactitude de la théorie classique de l'électroosmose, il importe donc de reprendre une étude systématique du phénomène, en fonction des divers facteurs susceptibles de l'influencer. GLIXELLI (1) a fait cette étude pour des gélatines acides de pH compris entre 3,5 et 4,8 pour des concentrations variant de 1 à 12 %. Nous nous proposons d'étendre ces mesures à des gels d'acidité plus forte, et à des gels alcalins par rapport à des gels d'acidité plus forte, et à des gels alcalins par rapport au point isoélectrique, et de déterminer l'influence sur l'électroosmose, de la concentration en gélatine, de l'addition d'un sel neutre, et de la nature de l'ion combiné.

Il existe de nombreux appareils pour la mesure de l'électroosmose, qui dérivent plus ou moins directement du dispositif de PERRIN [1]. Celui de GLIXELLI [2] est adapté spécialement à des diaphragmes de gélatine. Nous avons utilisé un appareil très simple, et très sensible qui, avec des diaphragmes de gélatine, nous a donné des résultats satisfaisants et reproductibles.

(1) En collaboration avec STOLTZMAN [2].

TECHNIQUE

50. Description de l'appareil.

Dans un tube de verre épais, de 200 m/m de long et de 25 m/m de diamètre intérieur (fig. 17), on coule à sa partie moyenne, sur une épaisseur de 5 cm. environ, un gel de géla-

line G de concentration pouvant varier de 5 à 30 %. Deux chambres sont ainsi formées aux extrémités du diaphragme, mesurant chacune environ 7 cm. 5. Elles sont remplies complètement d'une solution ajustée au pH du gel en expérience, et fermées l'une et l'autre par un bouchon de gomme percé de trous livrant passage :

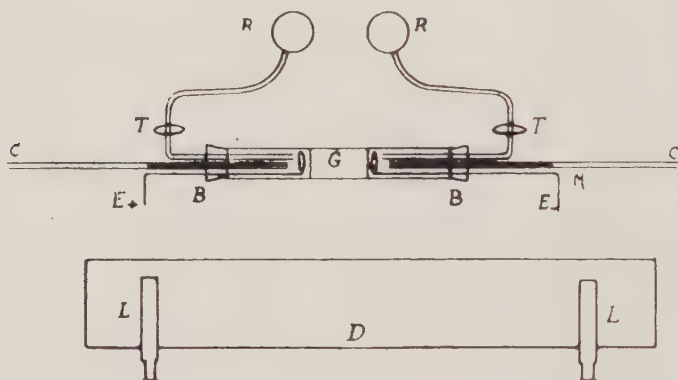


Fig. 17. — Dispositif pour l'électrofiltration des gels de gélatine

1° à un tube à robinet T destiné au remplissage, dont une extrémité se trouve à quelques millimètres de la surface du gel, lorsque le bouchon est enfoncé ;

2° à un capillaire C de calibre moyen (0,2 mm²) et de 30 cm. de longueur ;

3° à un fil d'argent E enroulé en spirale plate qui prend appui sur l'extrémité interne du tube T et forme ainsi, à 2 ou 3 m/m de la surface du gel, des électrodes à grande surface qui, une fois chlorurées, permettront le passage de courants relativement importants, en établissant dans le gel un champ sensiblement uniforme dans toute la section et parallèle à l'axe du tube.

A l'extrémité libre des tubes à robinet aboutit un tube de

caoutchouc qui les réunit respectivement à un réservoir R. Les deux réservoirs sont montés côte à côte sur un même support à crémaillère. Un siphon les réunit et y maintient à l'équilibre le même niveau de liquide.

Le tube est posé sur un support spécial, muni de cales qui l'immobilisent, tandis que les extrémités libres des capillaires sont reçues dans des gouttières disposées à hauteur telle qu'ils soient parfaitement horizontaux et dans le prolongement l'un de l'autre. L'ensemble de ces supports est porté sur le même bâti de façon qu'on puisse régler l'horizontalité de l'ensemble qui doit être parfaite, sinon on observe au début de la mesure une dérive des deux ménisques vers le point le plus bas. Il va de soi que les deux capillaires doivent être pris dans un même tube, autrement on obtient, pour un même débit d'électrofiltration, des vitesses différentes de déplacement dans les deux capillaires et d'autre part l'équilibre est très difficile.

Parallèlement à l'axe du tube, est disposée une machine à diviser portant sur son chariot une tige triangulaire, le long de laquelle peuvent glisser deux lunettes munies de réticules, permettant de repérer séparément chacun des ménisques.

Ce dispositif à double capillaire n'est pas une complication inutile ; c'est grâce à lui que nous nous sommes aperçu qu'il est indispensable de faire l'électrolyse sous très faible intensité, sinon la chaleur dégagée dans le système fausse les mesures, par la dilatation qu'elle provoque. En utilisant un champ inférieur à 0,5 volt/cm., les vitesses dans les deux capillaires ne diffèrent pas de plus de 3 % dans les gels les plus conducteurs. La mesure des vitesses des deux ménisques devient indispensable quand il s'agit de déceler de très faibles E. F. ; elle permet alors de différencier les déplacements par électroosmose, qui sont parallèles sur les deux capillaires, des déplacements par dilatation qui sont centrifuges.

COULÉE DU DIAPHRAGME DE GÉLATINE.

On forme un fond amovible, à 7 cm. 5 environ du bord inférieur du tube, au moyen d'un bouchon de caoutchouc tronconique ordinaire dont le diamètre est au niveau de sa plus grande base à peine supérieur au diamètre du tube ; du côté de sa plus petite base, on y enfonce une tige de verre, coupée à longueur convenable, pour que la distance entre le plan supérieur du bouchon et l'extrémité de la tige soit de 7,5 cm. Pour éviter que la gélatine n'adhère au bouchon, on enduit ce dernier d'une légère

couche de vaseline, qu'on recouvre d'une rondelle de papier filtre coupée au diamètre.

La solution étudiée est coulée sur une hauteur de 5 cm. ; après gélification, on enlève le bouchon de caoutchouc et on décolle la rondelle de papier filtre.

51. Remplissage des chambres latérales.

1° *Choix de l'électrolyte.*

Le liquide qui remplit les chambres ne devrait altérer en rien la composition du diaphragme au cours de l'électrolyse. Cette condition est malheureusement impossible à réaliser, car elle implique que le gel et le liquide ont même composition ionique, ce qui ne peut être en dehors du pH isoélectrique. Un exemple particulièrement frappant le met en évidence : c'est le cas d'un gel à 10 % à pH 7 par exemple, il contient environ 0,023 millimol d'alcali par cm^3 de gel, sa concentration en ions OH^- est de 10^{-7} , la même concentration d'alcali dans l'eau pure donnerait à la solution une concentration en OH^- sensiblement équivalente à la teneur en ions K^+ soit $2,3 \cdot 10^{-5}$. Dans l'électrolyse, il se produit donc à partir des faces du gel des altérations étendues d'autant plus profondément que le passage du courant est plus prolongé. Du côté acide on rencontre des difficultés analogues : dans le gel la concentration en anions est toujours beaucoup plus forte que la concentration en ions H^+ , de sorte que la méthode, quelle que soit la solution adoptée, paraît entachée d'une erreur inévitable. La mesure est néanmoins possible, car tant que l'épaisseur de la couche altérée est minime, cette action est négligeable, le phénomène d'électro-osmose se jouant dans la masse du diaphragme. C'est ce qui explique que l'électro-osmose telle qu'on la mesure dans les premières minutes d'électrolyse est pratiquement indépendante de la nature du liquide des chambres.

Pratiquement il faut que ce liquide ait une conductibilité suffisante, sinon la chaleur dégagée par le passage du courant est gênante pour les mesures. Ainsi avons-nous été amené à utiliser une solution à 10 ‰ de KCl ajustée au pH de la gélatine en expérience. Cette opération est effectuée le plus simplement avec l'électrode d'antimoine (méthode de Vlès) [4].

2° *Le remplissage des chambres* s'opère en introduisant d'abord dans l'une d'elles de la solution jusqu'au bord. Puis après avoir rempli les réservoirs R, les tubes de caoutchouc et les tubes à robinet de la même solution, on ouvre le robinet R

et on enfonce le bouchon dans le tube tandis que le liquide en excès reflue dans le réservoir. La manœuvre est rapide et permet d'éliminer toute bulle d'air. On opère de même pour la deuxième chambre, puis ayant placé le tube sur son support, par le jeu de la crémaillère qui porte les réservoirs et une manœuvre convenable des robinets, on amène les ménisques à se fixer à tel point désiré des capillaires.

Nous avons vérifié : 1° que les diaphragmes donnent la même vitesse d'électrofiltration après 3 heures ou après 8 jours ; 2° que les électrodes laissent passer un courant de 100 ma dix fois supérieur au courant maximum utilisé sans donner de dégagement gazeux ; 3° que la force contre-électromotrice de polarisation au contact des électrodes est négligeable (par mesure directe du potentiel entre les liqueurs contenues dans les vases R, les robinets T étant ouverts). Le potentiel mesuré au contact des faces du diaphragme ne diffère pas de plus de 2 % du potentiel imposé aux électrodes.

Certaines précautions sont *indispensables* pour l'obtention de mesures correctes, c'est : 1° d'opérer dans une chambre où la température reste très sensiblement constante (nous opérons dans un sous-sol), sinon il est impossible de réaliser la stabilité des ménisques ; 2° de nettoyer parfaitement les capillaires avant chaque série de mesures. Nous obtenons ce résultat en aspirant vigoureusement à travers l'un et l'autre une solution diluée de soude portée au voisinage de l'ébullition.

52. Mesure de la vitesse d'électroosmose.

1° Son instabilité.

La vitesse d'E. F. est particulièrement difficile à mesurer, car elle varie en fonction du temps de passage du courant. Ce phénomène ne dépend pas de l'altération des faces du diaphragme en contact avec le liquide intermédiaire, car l'augmentation de vitesse observée dans les premiers instants s'atténue ensuite. GLIXELLI, qui utilisait comme électrolyte une solution d'HCl de même conductivité que le gel, a attribué ce phénomène à un effet de thixotropie, le rapprochant d'une observation de FREUNDLICH et ABRAHAMSON [3] qui ont montré que des grains de quartz se déplacent dans un gel de gélatine, avec une vitesse qui augmente au fur et à mesure qu'on répète les mesures. Malgré ce phénomène inévitable, on peut chercher à apprécier la vitesse en se plaçant dans des conditions toujours identiques. GLIXELLI mesurait systématiquement le débit d'électroosmose déterminé

par un même champ relativement élevé durant un temps court (une minute). Opérant de même, nous avons obtenu effectivement une fidélité satisfaisante, puisque sur 4 gels identiques, nous avons obtenu : 38,1, 38,5, 38,4, 38 m/m par minute, soit une erreur moyenne d'environ 1 %.

On augmente évidemment la sensibilité de la méthode en mesurant le déplacement des ménisques au bout d'une durée d'électrolyse de plusieurs minutes ; c'est ce procédé que nous utiliserons pour constater l'état isoélectrique de la gélatine des dépressions. Mais en faisant durer l'électrolyse, on remarque que la vitesse de déplacement des ménisques croît pendant les 3 ou 4 premières minutes, reste constante ensuite pendant 4 à 8 minutes pour décroître finalement. Comme la loi de croissance dépend de la concentration et du pH du gel, nous avons comparé entre elles les vitesses maxima constantes pour étudier l'influence des divers facteurs sur l'électroosmose. Nous avons procédé comme suit :

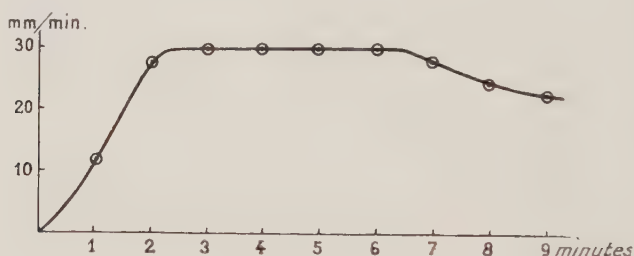


FIG. 18.

2° Technique de la mesure.

La détermination de la vitesse d'électroosmose qui correspond au plateau constant nécessite, sur l'un et l'autre capillaire, une série de repérages de la position des ménisques : ceux-ci se déplaçant parallèlement, on fait un repérage alternativement de l'un et de l'autre toutes les demi-minutes, soit pour chacun un repérage par minute ; pratiquement on suit alternativement dans l'une et dans l'autre lunette, la position du ménisque correspondant, en comptant le nombre de tours de manivelle à imprimer au chariot de la machine à diviser pour ramener le réticule en coïncidence avec le ménisque.

On déduit de ces mesures la vitesse moyenne de chaque ménisque pour des périodes successives d'une minute.

On trouvera ci-dessous une courbe-type de vitesse (fig. 18).

En général les vitesses sont identiques sur les deux capillaires ; lorsqu'elles diffèrent légèrement on fait la moyenne des deux lectures. Si elles diffèrent notablement, l'expérience doit être recommencée. Toutes les mesures qui suivent, sauf en gel isoélectrique, correspondent à une différence de potentiel de 2 volts entre électrodes. Bien que celles-ci soient séparées des faces des diaphragmes par des intervalles de 2 à 3 m/m, grâce à la conductibilité du liquide intermédiaire 5 à 50 fois plus conducteur que le gel électrolysé, on peut considérer que la totalité de la chute de potentiel se fait dans le diaphragme avec une erreur maxima n'excédant pas 2 %.

3° Evaluation du débit.

A partir des chiffres de vitesse exprimés en m/m par minute on évalue facilement le débit d'électroosmose en cm^3 par sec. et par cm^2 de section du gel ; soit s la section du capillaire en cm^2 , S celle du tube à électroosmose, et V la vitesse d'EO mesurée sur le capillaire en m/m par minute.

Le débit en cm^3 par sec. est donc $sV/6,10^2$ pour toute la section du diaphragme : soit $\frac{sV}{S} 6,10^{-2}$ p. cm^2 . S a été calculé par mesure du diamètre au pied à coulisse, soit 24 m/m (l'écart des diamètres des différents tubes est inférieur à 0,5 m/m), soit 4,52 cm^2 . On a mesuré s en remplissant de mercure le capillaire, en déterminant le poids de mercure (0 gr. 786 à 19°), la densité de mercure à cette température étant 13,59 et non 0,9966, et la longueur du capillaire 293 m/m 5, on en déduit la section moyenne 1,976.10⁻³ cm^2 , d'où le débit d'électroosmose $\Delta = \frac{1,976 \cdot 10^{-3} V}{4,52 \cdot 6 \cdot 10^2}$
 $= V 0,73610^{-6}$ cm^3 , par cm^2 de diaphragme et par sec.

RÉSULTATS

53. — 1° Contrôle de l'état isoélectrique de la gélatine prélevée dans les dépressions anodique et cathodique.

La concentration du gel est de 6,6 %, on en forme trois portions. La première est laissée intacte ; la deuxième est additionnée de HCl à raison de 0,01 millimol. par gr. de gélatine sèche ; la troisième est additionnée de NaOH à raison de 0,005 millimol. NaOH par gr. de gélatine.

Les pH de ces échantillons ont été mesurés par l'électrode à hydrogène de Michaelis à la même température de 30°. Trois

tubes à électrofiltration ont été garnis de ces solutions, et les 3 gels, après un intervalle de 24 heures, ont été soumis à l'action du courant. La tension était de 8 volts, soit près de 2 volts/cm. ; le temps d'électrolyse de 20 minutes. Les déplacements des ménisques pendant cet intervalle de temps figurent directement dans le tableau ci-dessous. Nous insisterons sur la nécessité d'une stabilité parfaite de la température dans des expériences d'une aussi longue durée.

DÉPLACEMENT DES MÉNISQUES (EN MM.) APRÈS 20 MINUTES
DE PASSAGE DU COURANT

		Sens du courant dans le tube			
		+ → —		— ← +	
	pH	Capillaire gauche	Capillaire droit	Capillaire gauche	Capillaire droit
Gel. intacte.....	4,82	1,71 ←	0,05 →	2,07 ←	0,02 →
Gel. int. + 0,01 millimol. HCl p. 1 gr. G.....	4,78	38 ←	35 ←	6 →	42 →
Gel. int. + 0,005 millimol. NaOH p. 1 gr. G.....	4,85	23 →	27 →	25 ←	21 ←

Cette expérience met en évidence :

1° Que l'électrofiltration est nulle dans la gélatine prélevée dans les dépressions ; en effet, les mouvements des ménisques qu'on observe, ne correspondent pas à un mouvement d'ensemble, ils sont dirigés excentriquement, ce qui indique qu'il s'agit d'une dilatation, et ils ne s'inversent pas quand on change le sens du courant.

2° Lorsqu'on modifie le pH du diaphragme de quelques centièmes par addition d'HCl ou de soude à la gélatine, on constate une électroosmose importante, caractérisée par le déplacement à peu près parallèle des ménisques, dans le sens du courant en gel alcalin, en sens inverse en gel acide. En supposant que les déplacements sont proportionnels à l'écart de pH avec le point isoélectrique, on trouve que du côté acide, le déplacement serait en 20 minutes de 9 m/m pour un écart de 0,01 pH et du côté alcalin de 7 à 8.

On peut donc être assuré que la gélatine des dépressions est isoélectrique avec une approximation très supérieure au centième de pH.

54. — 2° Electroosmose en fonction du pH.

Les gels sont préparés à partir de gélatine isoélectrique à 7,2 %. Des portions identiques de 50 cc. sont acidifiées ou alcalinisées dans les proportions convenables, de façon à ce que les points se répartissent convenablement dans l'échelle des pH (fig. 19).

Les débits d'électroosmose sont figurés sur le graphique ci-

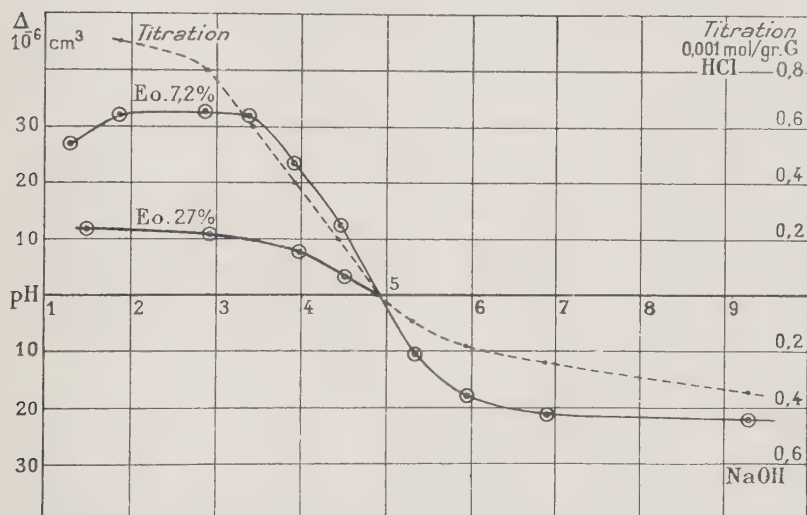


FIG. 19.

dessous, comptés positivement ou négativement suivant que le flux liquide est dirigé vers le pôle + ou vers le pôle -.

Du côté acide, la courbe croît à peu près linéairement jusqu'au pH 4, puis elle s'infléchit rapidement pour devenir presque parallèle à l'axe entre 3,5 et 2,5, pour des pH plus bas (1,8) l'électroosmose diminue.

A concentration élevée (27 %) cette diminution n'est pas encore amorcée à pH 1,7, elle est probablement en rapport avec les troubles de gélification qui se manifestent au fur et à mesure que l'acidité croît au delà de 2 et qui rendent celle-ci totalement impossible d'autant plus rapidement que le gel est plus dilué.

Notre courbe diffère légèrement de celle qu'on peut construire

d'après les chiffres publiés par Gosu (§ 10) ; elle n'est pas rectiligne mais présente une légère concavité dirigée vers le haut au voisinage du point isoélectrique, alors que les graphiques de GLIXELLI montrent une légère concavité vers le bas, les différences d'appareillage et de technique de mesure en sont probablement la raison. La région correspondant au palier constant n'a pas été explorée par ces auteurs (1).

Du côté alcalin, la courbe croît aussi linéairement pendant un certain intervalle de pH, puis s'infléchit pour devenir à peu près horizontale. Notre tracé est à ce point de vue en désaccord sensible avec les résultats de Gosu qui montrent une croissance à peu près régulière jusqu'à pH 8,8, avec une inflexion à peine marquée vers l'axe.

Sur le même graphique ont été indiquées les quantités d'acide

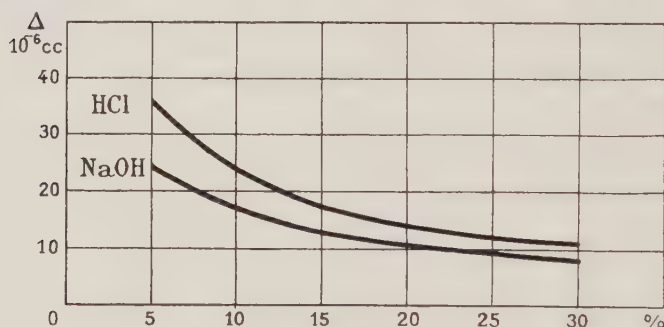


FIG. 20.

ou d'alcali ajoutées aux différents échantillons, ce qui représente la courbe de titration. Comme on le voit, le palier de la courbe d'électroosmose survient bien avant que la totalité de la gélatine soit combinée, surtout du côté acide.

55. — 3° Electroosmose en fonction de la concentration en gélatine.

Nous nous sommes placé pour faire cette détermination dans la région de l'électrofiltration constante, du côté acide comme du côté alcalin. Deux portions de 100 cc. de gélatine isoélectrique

(1) Pourtant les courbes de GLIXELLI et STOLTZMAN, qui ne descendent pas au-dessous de pH 3,5 ne paraissent pas devoir présenter l'angulation brusque que nous avons constatée dans trois autres séries d'expériences. La forme de la courbe paraît varier d'une gélatine à l'autre : dans une cinquième série qui correspond à un échantillon de gélatine Nelson, la courbe était nettement plus arrondie.

à 30 % ont été additionnées l'une de 10 cc. de soude normale, soit une concentration de 0,33 millimol. d'alcali par gramme de gélatine (pH 8,40), l'autre de 20 cc. d'HCl N/1, soit une concentration de 0,66 millimol. p. gr. de gélatine (pH 3,27) ; une partie de chaque lot a été soumise à l'expérience, une autre a servi à faire des dilutions successives à 15, 10 et 5 %.

Les résultats sont représentés sur la fig. 20 qui montre une *croissance rapide* de la vitesse d'électroosmose lorsque la concentration en gélatine diminue. Les courbes d'électroosmose de GLIXELLI et STOLTZMAN prolongées pour HCl jusqu'à la concentration 1 %, montrent une croissance quasi asymptotique de l'électroosmose lorsque la concentration diminue.

56. — 4° Effet de l'addition d'un sel neutre.

Différentes portions de 30 cc. d'une solution de gélatine à 7,2 % (acidifiée par HCl pH 3,27) ont été additionnées de KCl

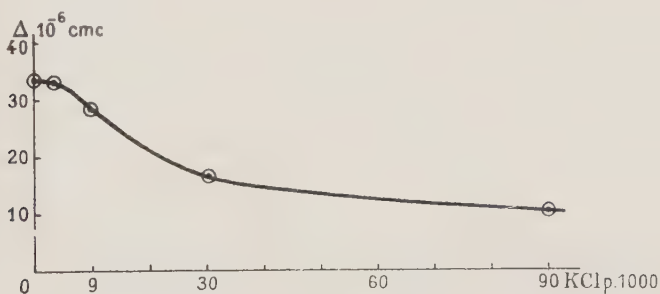


FIG. 21.

aux taux respectifs suivants : 3 p. 1.000, 9 p. 1.000, 3 p. 100, 9 p. 100. La courbe représentative (fig. 21) montre que l'*électroosmose diminue* peu pour les faibles concentrations, puis plus rapidement, elle est réduite à la moitié de sa valeur pour une concentration en KCl de 3 % environ.

57. — 5° Variation de l'électroosmose avec la nature de l'ion combiné à la gélatine.

Une expérience préalable ayant montré que l'addition d'une petite quantité de phénolphthaléine ne trouble pas les résultats, on alcalinise en prenant ce colorant comme indicateur une série de gels à 10 % au moyen des bases : KOH, NaOH, LiOH, NH⁴OH, Mg (OH)², Ba (OH)².

Pour ces deux dernières, le virage est obtenu en partant d'une

solution de gélatine au même taux saturée de ces deux bases, et en ajoutant cette solution goutte à goutte à 15 cc. de gélatine isoélectrique additionnée de phénolphthaléine. On obtient ainsi le pH du virage sans diluer le gel. Les autres solutions ont été obtenues par addition de solutions normales pour les trois premières bases (0,305 millimol. par gr. de gélatine) et d'une solution diluée d'ammoniaque pour la quatrième. Les débits d'électroosmose figurant au tableau ci-dessous démontrent qu'elles dépendent notablement de la nature du cation.

Débit	KOH	NaOH	LiOH	NH ⁴ OH	Mg(OH) ²	(BaOH) ²
en 10 ⁻⁶ cm ³	24,7	25,6	29,4	22	10,7	11,8

De même le changement d'anion donne des différences importantes. On a pris comme indicateur du bromophénol bleu. Les gels acidifiés jusqu'à la même teinte vert pâle (environ pH 3) ont donné les valeurs suivantes du débit :

Acide	HCl	HI	NO ³ H	HCO ² H	CH ³ CO ² H	SO ⁴ H ²
Δ en 10 ⁻⁶ cm ³	49	45	40	42	38	31

On pourrait reprocher à la technique colorimétrique utilisée son manque de précision ; en réalité, comme nous nous sommes placé dans la région d'électroosmose à peu près constante, une erreur dans l'ajustage du pH n'entraîne guère de différence du débit.

L'électroosmose varie donc d'une manière très sensible avec la nature des ions, résultat qui doit être rapproché de celui que nous avons trouvé pour l'étude du dégonflement (v. §§ 29 et 43).

Enfin il faut signaler que le débit d'électroosmose peut varier dans des proportions considérables (25 %) d'un échantillon de gélatine à l'autre, toutes choses égales d'ailleurs. Remarquer les différences entre les chiffres de ce paragraphe et ceux du § 54 qui correspond à une gélatine de qualité différente.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VII

- [1] PERRIN. — *C. R. A. S.*, 1903, 137, 513.
- [2] GLINELL. — *Chem. Polski*, 1917, 15, 111.
- [3] FREUNDLICH et ABRAHMSON. — *Z. Physik. Chem.*, 1927, 128, 25.
- [4] VLÈS (F.). — *Arch. phys. Biol.*, 1927, VI, 2, p. 92.
 GEX (M.). — *Arch. phys. Biol.*, 1931, IX, 2, p. 110.
 SWYNGEDAuw (J.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1937, 126, 33.
 SWYNGEDAuw (J.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1937, 126, 39.

CHAPITRE VIII

RECHERCHE DU MÉCANISME DE L'ÉLECTROOSMOSE

Les expériences d'électrolyse des gels de gélatine, les nôtres comme celles des autres expérimentateurs, ont été expliquées dans les chapitres V et VI, en faisant intervenir l'électroosmose sans préjuger aucunement du mécanisme du phénomène ni de la structure du gel. Nous avons admis comme hypothèse de travail celle de PERRIN, qui assimile le gel à un corps poreux et attribué l'électroosmose à la formation d'une double couche de HELMOLTZ dont l'une, fixe, appartient à la paroi *réticulaire* ; l'autre, mobile, sous l'action d'un champ extérieur, au liquide interstitiel, mais il est bien évident que tout autre mécanisme qui rendrait compte des lois de l'électroosmose expliquerait aussi les phénomènes développés dans l'électrolyse.

Nous nous proposons de rechercher d'abord si la formation de la double couche paraît possible d'après les données physico-chimiques et ensuite si la formule de HELMOLTZ rend un compte suffisant des phénomènes décrits dans le précédent chapitre.

58. — 1° L'existence de la double couche est-elle compatible avec les données physico-chimiques ?

Depuis de nombreuses années déjà, J. W. Mc BAIN [1] a mis en doute, même dans un capillaire, l'exactitude du mécanisme admis pour l'électroosmose : la valeur probable du potentiel entre une paroi de verre et la solution qui la baigne ne paraît pouvoir excéder une fraction de volt, comme d'autre part l'épaisseur de la couche double ne paraît pouvoir être inférieure à une centaine d'Å°, le calcul conduit à une densité superficielle égale au millième de celle qui correspondrait à une couche monomoléculaire. On peut se demander dans ces conditions si le mécanisme d'électroosmose par entraînement en totalité de la veine liquide centrale est admissible.

Dans les gels cet argument prend une valeur beaucoup plus

importante : la formation d'une double couche à la surface des mailles du réticulum semble dépourvue de sens : 1° parce que les interstices entre les molécules paraissent beaucoup trop exigus pour permettre à la double couche de se former.

2° Parce qu'en raison de l'état de dispersion de la phase solide (ou tout au moins non aqueuse) dans un gel, la concentration des ions mobiles y est tout à fait insuffisante pour permettre à ceux-ci de « couvrir » la surface du réticulum.

Sans doute certaines observations de BUTCHLI [6] tendaient à affirmer l'existence au sein des gels de silice de poches et de canalicules relativement grossiers, dont le diamètre atteignait 1.5 μ , mais les travaux de Van BEMMELEN [2], de ZSIGMONDY [3] et de ses élèves sur la tension de vapeur des gels de silice, ont permis à ces derniers auteurs de calculer avec une haute approximation, le diamètre moyen des capillaires de ce gel ; ils ont trouvé des valeurs voisines de 50 $\text{\AA}$ qui paraissent absolument incompatibles avec l'existence d'une couche double. (Confirmé par ANDERSON [7].)

Des expériences analogues répétées pour la gélatine par BACHMAN [5] conduisent à des diamètres très inégaux et qui, à cause de l'élasticité de cette substance, diminuent constamment au fur et à mesure que le gel est plus concentré, de sorte que la formation d'une double couche à la surface des mailles du gel de gélatine n'est guère plus plausible.

Les observations ultramicroscopiques de BACHMAN [8] confirment l'exigüité des dimensions des interstices entre les molécules d'un gel de gélatine, et mettent en évidence la dispersion considérable de la phase gélatine, qui passe sans modification essentielle de structure de l'état dissout à l'état de réticulum lorsque la solution se gélifie. L'absence de modification dans l'état de dispersion au cours de la gélification est corroborée dans une certaine mesure par la continuité de nombreuses propriétés physico-chimiques au cours de la gélification : conductivité électrique, indice de réfraction, pH. Conformément à l'opinion de MEUNIER [10], on est donc conduit à admettre pour le gel de gélatine une structure « supermoléculaire » plutôt que « submicroscopique ».

L'application à des gels de gélatine de la méthode de spectrographie X par K. HERMAN, O. GERNGROSS et W. ABITZ [9] conduit ces auteurs à une conception de la structure des gels qui confirme cet état de dispersion. D'après eux, la micelle se compose de longues chaînes polypeptidiques qui seulement dans la partie centrale sont orientées à peu près parallèlement, mais sont

libres sur une longueur considérable, et s'unissent lâchement par leurs extrémités au cours de la gélatinisation.

Comment, dans ces conditions, pourrait-il se former une « couche » d'ions à la surface des mailles du gel, quand celui-ci contient par exemple une quantité d'alcali de 0,20 millimol. par gramme de gélatine. Si nous prenons 850 [11] comme poids moléculaire élémentaire de la gélatine, valeur approximative à laquelle conduit l'analyse centésimale et la titrimétrie, la quantité d'alcali par molécule de gélatine est de $2 \cdot 10^{-4} \cdot 850 = 0,17$, soit un ion alcalin pour environ six groupes élémentaires. En prenant pour poids moléculaire de la gélatine la valeur 40.000^{18} à laquelle conduisent les meilleures déterminations de pression osmotique en solution de gélatine isoélectrique rigoureusement purifiée, nous n'obtenons néanmoins que 9 ions par molécule. Il faudrait supposer, pour « couvrir » avec un nombre aussi restreint de charges de tels édifices, que ceux-ci fussent dans un état d'aggrégation et de condensation qui est en contradiction avec ce que nous venons de rappeler au sujet de la structure des gels. Cet argument prend une valeur accrue si nous considérons l'électroosmose mesurable (§ 53) obtenue avec des quantités d'alcali de $2 \cdot 10^{-6}$ ions gr. par gramme de gélatine, c'est-à-dire cent fois plus petite que la précédente.

Les indications concernant la structure des gels de gélatine qui nous sont fournies par leurs propriétés physico-chimiques semblent par conséquent s'opposer complètement à la disposition des ions en double couche, ce qui constitue l'hypothèse fondamentale du mécanisme classique : *les ions paraissent au contraire clairsemés au sein du réseau formé par les molécules de gélatine.*

La physico-chimie nous fournit par ailleurs des données d'un intérêt considérable pour le problème qui nous occupe :

58 bis. Quel est l'état de l'eau dans un gel de gélatine?

Nous savons que la gélatine a une affinité considérable pour l'eau : sa dessiccation complète est difficile, un gel même isoélectrique gonfle dans l'eau distillée [24-25].

La détermination directe de l'eau liée dans un gel de gélatine a fait l'objet de nombreuses recherches : ROSS, A. GORTNER et WILLIS, A. GORTNER [12] se sont adressés à la méthode cryoscopique ; D. JORDAN LLOYD et T. MORAN [13, 14] ont utilisé concu-

remment cette méthode et l'ultra-filtration du gel à travers des membranes de collodion. La méthode d'ultrafiltration a été appliquée également par D. M. et MAX GREENBERG [15]. N. MARINESCO [17] s'est adressé à la mesure de la polarisation diélectrique. EGGERT et REITSTÖTTER [18] à la détermination des chaleurs de dilution. Enfin KUNITZ [16], par des mesures de viscosité, a cherché à déterminer la quantité d'eau liée à la gélatine en solution. Les résultats obtenus par ces différentes méthodes sont très inégaux, ils s'étagent depuis 0 gr. 08 d'eau liée par gramme de gélatine à 7 gr., et même davantage, puisque EGGERT et REITSTÖTTER [16] considèrent que toute l'eau est liée dans ces gels et que c'est seulement pour des concentrations inférieures à 1 % qu'existe de l'eau libre. Ils ont montré, en effet, que le phénomène d'hydratation de la gélatine comporte des analogies étroites avec l'hydratation des sels minéraux, les premières fractions d'eau s'unissent à la gélatine desséchée avec un important dégagement de chaleur, les fractions supplémentaires avec des dégagements progressivement décroissants jusqu'à devenir inappréciables, de sorte que, comme le remarque R. E. LIESEGANG [19], en réalité chaque molécule de gélatine est entourée d'une enveloppe d'eau, la première couche est fortement liée, la deuxième moins, et ainsi de suite ; chaque méthode envisage un nombre plus ou moins grand de couches et aboutit nécessairement à des résultats très différents, le terme d' « eau liée » est donc très relatif.

Si nous nous reportons au schéma de HERMANN, GERNGROSS et ARBITZ [9], nous sommes donc conduit, avec GLIXELLI et STOLTZMAN [20] à nous représenter un gel de gélatine comme une maille embrouillée de filaments d'épaisseur moléculaire très fortement hydratés, réunis à des noyaux plus compacts constitués par la partie cristalline de la micelle. (Conception qui paraît en conformité avec celles de BUNGENBERG DE JONG [34] et de KRUYT [35].

Cet état de liaison de l'eau au réticulum fixe constitue incontestablement un obstacle au flux d'électroosmose dont nous aurons à tenir compte, en particulier dans la résolution de la deuxième question posée.

59. La formule de Helmholtz est-elle capable néanmoins de rendre compte des phénomènes d'électroosmose dans la gélatine ?

Nous ne discuterons pas ici la légitimité de la formule de HELMHOLTZ, en particulier en ce qui concerne le calcul du potentiel électrocinétique ζ , nous rechercherons uniquement si, sous

sa forme la plus simple (voir § 8) $\Delta = V s = - \frac{E d \sigma s}{\eta}$, la relation est applicable au cas d'un gel de gélatine. Nous pourrions tenir compte du phénomène d'hydratation de la gélatine et de l'obstacle qu'il constitue à l'électroosmose en considérant que plus l'eau est fortement liée, plus est réduite la section s perméable au flux.

Examinons successivement les résultats expérimentaux établis dans les précédents chapitres, et voyons si la formule ci-dessus peut en rendre compte.

A) LA VARIATION DU DÉBIT D'ÉLECTROOSMOSE EN FONCTION DU pH paraît s'interpréter facilement : au fur et à mesure que le pH s'écarte de part et d'autre du point isoélectrique, l'électroosmose augmente puisque la charge du gel croît, mais comme la quantité d'eau libre ou peu liée est limitée, il arrive un moment où toute l'eau libre est entraînée ; à partir de ce moment, le débit ne varie plus, c'est pourquoi on parvient à un plateau d'électroosmose constante.

Notons que l'explication est satisfaisante globalement, mais qu'en réalité, la formule dit que la *vitesse* du flux $v = \frac{E d \sigma}{\eta}$ est proportionnelle à la charge ; dans ces conditions, on devrait observer une croissance du débit jusqu'au maximum de charge.

B) NOUS EXAMINERONS LES VARIATIONS DU DÉBIT EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN GÉLATINE d'après les résultats de GLIXELLI et STOLTZMAN [20] en gels acidifiés par HCl qui s'étendent à des concentrations plus basses que les nôtres (1 à 12 %) et comportent de plus des mesures de conductivité qui nous seront fort utiles. D'après eux le débit d'électroosmose passe au $1/10^e$ de sa valeur lorsque, à pH égal, 4,2 par exemple, on fait croître la concentration en gélatine de 1 à 12 %. Ce fait ne s'explique qu'en partie par la diminution de mobilité des ions qui, d'après les courbes du § 40, est réduite environ aux deux tiers de sa valeur lorsque la concentration passe de 1 à 12 %.

On pourrait également faire intervenir la diminution de surface s utilisable, mais cette hypothèse n'est pas en conformité avec les faits ; en effet, si elle était exacte, la conductivité d'une solution d'HCl contenant des quantités croissantes de gélatine devrait diminuer dans la même proportion que le débit d'électroosmose, puisqu'elle aussi est proportionnelle à la mobilité des ions et à la section perméable s . Or il résulte des expériences de GLIXELLI et STOLTZMAN que la conductivité d'une solution d'HCl n'est pas diminuée de moitié par addition de gélatine à

la concentration 12 %, l'effet résultant de la diminution de surface utilisable est donc restreint alors qu'il faudrait pouvoir expliquer une réduction du débit d'électroosmose dans la proportion de 6 à 1.

C) L'INTERPRÉTATION DES VARIATIONS DU DÉBIT EN FONCTION DE LA NATURE DE L'ION conduit à des difficultés aussi considérables :

Reportons-nous en effet aux chiffres expérimentaux du § 57 et pour éviter toute question d'inégale valence ou dissociation, considérons uniquement le cas des trois bases alcalines KOH, NaOH, LiOH qui au pH considéré (8,3) peuvent être considérées toutes trois comme complètement dissociées.

Il est très difficile, *a priori*, de prévoir dans quel sens varie le débit d'électroosmose, avec la nature de l'ion, car en admettant que E et σ sont les mêmes dans les trois gels, nous n'avons aucune donnée sur la variation possible de d et τ avec la nature de l'ion mobile K, Na, Li.

Heureusement la mobilité $\frac{V}{E} = \frac{d\sigma}{\tau}$ nous est fournie directement par l'expérience, elle représente en effet la mobilité des ions alcalins dans le gel, que nous avons mesurée au § 42 ; pour un gel à 10 % les courbes conduisent aux valeurs :

$$m_K = 4,78 \qquad m_{Na} = 3,76 \qquad m_{Li} = 2,49$$

On s'attendrait à ce que les débits d'électroosmose varient dans le même sens que les mobilités, or c'est l'inverse que donne l'expérience : à égalité de concentration, et pour une même ionisation du gel, ce sont les ions Li qui charrient le plus d'eau, comme ils se déplacent environ deux fois moins vite que les ions K, nous sommes amené à penser qu'ils véhiculent plus de deux fois plus d'eau.

Les mesures directes de l'eau éliminée par électrolyse au moyen du sphéromètre et par la méthode pondérale confirment ce résultat que nous venons de déduire des mesures directes d'électroosmose :

La méthode du sphéromètre (gel à 3,3 %, § 29) met en effet en évidence que la couche d'eau extraite du gel par électroosmose varie du simple au double (0 m/m 27 à 0 m/m 53) lorsqu'on remplace les ions K par une quantité équivalente d'ions Li. Cette expérience nous laisse prévoir par ailleurs que la quantité d'eau charriée par chaque ion doit être considérable si on réalise que le gel sur lame ne contient par centimètre de longueur

qu'environ $\frac{1}{4}$ millionième d'ion gramme alcalin, alors que la quantité d'eau éliminée occupe un volume macroscopiquement appréciable.

Les résultats de la *méthode pondérale* (§ 35) mettent pareillement en évidence que la quantité d'eau déplacée par des quantités équivalentes d'ions varie dans des proportions considérables avec la nature de l'ion à toutes les concentrations en gélatine et que, même pour les dilutions très fortes, le rapport entre les masses d'eau déplacées par des quantités équivalentes d'ions Li et d'ions K est égal ou supérieur à deux.

Il est naturel de rapprocher ces résultats de la valeur du coefficient d'hydratation qui est lui-même plus de deux fois plus élevé pour l'ion Li que pour l'ion K ; nous entrevoyons ainsi la possibilité d'un *mécanisme d'électroosmose qui ne ferait intervenir que le transport de l'eau d'hydratation des ions véhiculés par le champ*.

D) L'EXPÉRIENCE D'ÉLECTROLYSE D'UN GEL ISOÉLECTRIQUE CONTENANT UN ÉLECTROLYTE NEUTRE mérite une attention toute spéciale car elle est en contradiction avec la théorie de la double couche. En effet, considérons au § 35 l'électrolyse des gels à 8,3 %, par exemple. Nous constatons que la quantité d'eau transportée au bourrelet cathodique par les cations, suivant qu'ils sont sous forme d'hydroxyde ou sous forme de chlorure, est très sensiblement la même, et de même que la quantité d'eau transportée par l'ion Cl est du même ordre, suivant qu'il est dans le gel sous forme d'acide ou sous forme de chlorure. Ainsi sommes-nous autorisé à conclure qu'un gel isoélectrique contenant un électrolyte neutre, soumis à l'électrolyse, est le siège de deux courants d'électroosmose, l'un transporté par les anions, l'autre par les cations.

Ce phénomène trouve une interprétation toute naturelle dans l'hypothèse du transport d'eau par hydratation des ions, il est inexplicable par la théorie classique puisque la charge σ du gel étant nulle, aucune double couche ne peut se former.

Sans doute la formation d'une dépression anodique et d'une dépression cathodique s'explique dans l'hypothèse de la double couche ; en effet, nous avons vu que la dépression anodique par exemple est légèrement acide par rapport au point isoélectrique, elle est donc le siège d'une certaine électroosmose dirigée vers l'anode, le faible écart avec le point isoélectrique étant compensé par l'existence d'un champ plus élevé.

Mais dans cette hypothèse, l'eau apportée à l'anode serait uniquement empruntée à la dépression anodique, l'eau apportée

à la cathode à la dépression cathodique, il en résulterait que dans l'électrolyse du chlorure de lithium par exemple, nous devrions trouver que la dépression cathodique est beaucoup plus dégonflée que la dépression anodique ; or, après disparition de la zone centrale inaltérée, aucune dénivellation n'est perceptible entre les dépressions, à aucune concentration, et avec n'importe quel électrolyte.

Ainsi donc, si la théorie de la double couche est susceptible d'expliquer la variation du débit d'électroosmose en fonction du pH, elle n'explique absolument pas :

1° *La variation du débit en fonction de la concentration en gélatine.*

2° *La variation du débit en fonction de la nature de l'ion combiné.*

3° *L'électroosmose en gel isoélectrique contenant un électrolyte neutre.*

60. Mais le transport d'eau par hydratation des ions explique-t-il tous les phénomènes d'électroosmose ?

Nous venons de voir que cette hypothèse explique la variation de l'électroosmose en fonction de la nature de l'ion et l'électroosmose en gel isoélectrique. Examinons successivement les autres faits.

1° Au point isoélectrique, en gélatine pure, le courant étant charrié uniquement par les ions H^+ dont l'hydratation est négligeable, la vitesse d'électroosmose est pratiquement nulle.

2° La croissance du flux avec l'écart du pH par rapport au point isoélectrique s'explique par l'accroissement de richesse en ions du gel, laquelle varie à peu près linéairement en fonction du pH (ou réciproquement).

3° Pour comprendre comment à pH constant le flux d'électroosmose croît avec la dilution du gel il faut se reporter à ce que nous avons dit relativement à l'hydratation de la gélatine, et particulièrement à la conception développée par EGGERT et REITSTOTTER, d'après laquelle l'eau est d'autant plus fortement liée à la gélatine que le gel est plus concentré. Dans ces conditions, on voit que l'ion pourra déposséder la gélatine de son eau, et s'hydrater d'autant plus à ses dépens que la dilution du gel est plus grande, ainsi la quantité d'eau entraînée par chaque ion est d'autant plus forte que le gel est plus dilué.

4° Si la richesse en ions augmente notablement, on se rend

compte aussi que l'eau faiblement liée à la gélatine n'ayant qu'une masse limitée, la quantité totale d'eau charriée par les ions tend elle-même vers une limite traduite par le plateau des courbes du § 54.

5° Enfin, plus l'ion se meut dans un gel concentré, plus il est dépossédé de son eau d'hydratation, sa vitesse diminue car le frottement s'effectue dans des zones de plus en plus rapprochées de l'ion où l'eau est dans un état plus condensé.

La théorie proposée donne donc du point de vue qualitatif une explication extrêmement aisée et cohérente des phénomènes d'électroosmose.

61. L'explication de l'électroosmose par hydratation des ions, satisfaisante qualitativement, l'est-elle quantitativement ?

Calculons la quantité d'eau emmenée par les ions dans cette hypothèse.

a) D'APRÈS LA MESURE DIRECTE D'ÉLECTROOSMOSE.

Reprenons l'expérience du § 57.

Appelons t la teneur en gélatine sèche par cm^3 de gel, n la concentration moléculaire en alcali par gramme de gélatine. 1 cm^3 de chaque gel contient t n. ions grammes d'alcali.

Les ions qui traversent en une seconde une section d'un cm^2 normal au champ de 1 v/cm sont contenus dans un volume de $m \text{ cm}^3$; en appelant m la mobilité de l'ion considéré en cm/sec . Si Δ représente le débit d'électroosmose, le nombre de mol. gramme d'eau déplacées par ion alcalin est $H = \Delta/18 t$ n. m.

Pour les gels expérimentés $t = 0,1$, $n = 0,30 \cdot 10^{-3}$, nous prendrons pour m les valeurs données par la courbe fig. soit en 10^{-4} cm/s $m_K = 4,78$ $m_{Na} = 3,76$ $m_{Li} = 2,49$.

Le nombre de molécules d'eau entraînées par chaque ion alcalin est donc :

$$H_K = 96 \quad H_{Na} = 126 \quad H_{Li} = 219$$

Les rapports de ces nombres avec les coefficients d'hydratation, suivant WASHBURN, en prenant 4 pour le coefficient du Cl, sont :

$$\text{pour K } \frac{96}{5,4} = 17,7 \quad \text{pour Na } \frac{126}{8,4} = 15 \quad \text{pour Li } \frac{219}{14} = 15,7$$

Bien que ces rapports ne soient pas absolument constants,

ils sont suffisamment voisins pour qu'on puisse considérer que les quantités d'eau emmenées par les trois ions alcalins K, Na, Li sont, aux erreurs d'expériences près, proportionnelles à leur coefficient d'hydratation (d'après WASHBURN) et en moyenne 16 fois plus grandes.

b) D'APRÈS LES MESURES DU DÉGONFLEMENT AU SPHÉROMÈTRE.

D'après l'expérience du § 29, l'épaisseur d de la couche d'eau éliminée par les trois ions alcalins varie de 0,27 m/m pour K à 0,36 m/m pour Na et à 0,530 m/m pour Li. Le calcul permet de connaître le nombre de molécules d'eau entraînées par chaque ion (1) : pour 1 cm³ de gel, le dégonflement relatif $\frac{d}{D}$ représente la fraction de cm³ d'eau emmenée par les ions qui s'y trouvent, dont la quantité est = 0,033, 0,23, 10⁻³ = 7,6.10⁻⁶ ion gramme.

Le nombre de molécules d'eau emmenées par chaque ion est donc $H = \frac{d}{D} \frac{1}{18 \cdot 7,6 \cdot 10^{-3}}$; en remplaçant $\frac{d}{D}$ par les valeurs trouvées au § 29 on obtient $H_K = 790$; $H_{Na} = 1050$. $H_{Li} = 1550$.

Les rapports de H aux coefficients d'hydratation de WASHBURN sont les suivants : pour K : 146 ; pour Na : 125 ; pour Li : 110.

c) D'APRÈS LA MÉTHODE PONDÉRALE.

Il suffit de diviser les résultats du § 35 (1^{er} chiffre de chaque case) par 0,2 10⁻³ 18 (nombre d'ions-gr. par gr. de gélatine) pour obtenir le nombre de molécules d'eau entraînées par chaque ion (2^e chiffre de chaque case dans le tableau du § 35).

Aux concentrations moyennes en gélatine (8,3 %) la quantité d'eau emmenée par les ions paraît à peu près indépendante de l'état où ils avaient été introduits dans le gel : électrolyte neutre en gel isoélectrique, hydroxyde pour les cations, ou acide pour l'ion Cl.

Aux concentrations fortes, la quantité d'eau emmenée par les cations sous forme d'hydroxyde est plus faible que lorsqu'ils sont sous forme d'électrolyte neutre. Ces expériences ont été faites avec un soin extrême, en raison des causes d'erreur qui affectent particulièrement les mesures à forte concentration, et

(1) Sans doute le volume total du gel n'est-il pas égal à la somme des volumes de l'eau et de la gélatine, mais on se rend bien compte que l'erreur commise par cette assimilation est dans le cas actuel des plus minimes.

il ne nous semble pas possible d'attribuer à des erreurs expérimentales ces différences qui sont systématiques. Ce phénomène nous paraît attribuable au fait que l'affinité de la gélatine pour l'eau augmente lorsque le pH s'écarte du point isoélectrique, ainsi qu'en témoigne l'augmentation de gonflement, de viscosité, de la constante diélectrique. Il en résulte que la gélatine ionisée positivement ou négativement dépossède davantage les ions de leur eau d'hydratation que la gélatine isoélectrique. Ce phénomène ne jouerait qu'aux fortes concentrations, en raison du fait que l'affinité moyenne de la gélatine pour l'eau croît beaucoup plus vite que celle des ions, lorsque la concentration en gélatine augmente ainsi qu'en témoigne la variation du rapport R de l'eau entraînée par les ions ($0,2 \cdot 10^{-3}$ ion gr.) à celle que retient la gélatine (1 gr.) ; pour KOH on trouve par exemple :

$$\text{à } 2,9 \% \text{ R} = \frac{30,28}{3,26} = 9,3 \text{ à } 8,3 \% \text{ R} = \frac{10,4}{0,39} = 26,5$$

$$\text{à } 25 \% \text{ R} = \frac{3,2}{0,051} = 62,7.$$

Aux faibles concentrations en gélatine, la quantité d'eau emmenée par les cations lorsqu'ils sont sous forme d'hydroxyde est beaucoup plus considérable que lorsqu'ils sont sous forme de chlorure ; mais il convient de remarquer que lorsque le gel contient un électrolyte neutre, une partie de l'eau disponible est soustraite par les ions Cl, ce qui change notablement les conditions d'expérience.

Nous avons voulu compléter ces résultats en opérant à des concentrations encore plus réduites ; à cet effet, nous avons été amené à modifier légèrement la technique de façon à faciliter la rétention de l'eau dans les bourrelets : au lieu d'introduire l'électrolyte dans tout le gel, une quantité exactement mesurée de gélatine (de même concentration que le gel) contenant une quantité déterminée de KCl, NaCl ou LiCl a été introduite dans le milieu du gel en remplacement d'un volume équivalent (5 cc.).

De cette façon, dans l'électrolyse, les ions parviennent aux électrodes à travers des plages isoélectriques, il résulte de ce que nous avons exposé aux §§ 38 et 39 (4°) que les conditions sont alors beaucoup moins favorables à l'extension des bourrelets.

Dans des gels à 2 g. 5 %, et 1,7 % où nous avons introduit 0,05 millimol de KCl, NaCl, LiCl, nous avons obtenu pour les dique les valeurs suivantes qui complètent celles du tableau du § 45.

	K	Cl	Na	Cl	Li	Cl
Gel 2 gr, 5 % mol. H ² O par ion	0 g 81 900	0 g 22 690	1 g 30 1445	0 g 49 550	1 g 63 1810	—
Gel 1 gr, 7 % mol. H ² O par ion	1,32 1470	0,95 1050	1,60 1770	1,09 1210	2,31 2560	1,06 1180

L'ensemble de ces résultats est représenté sur la fig. 22.

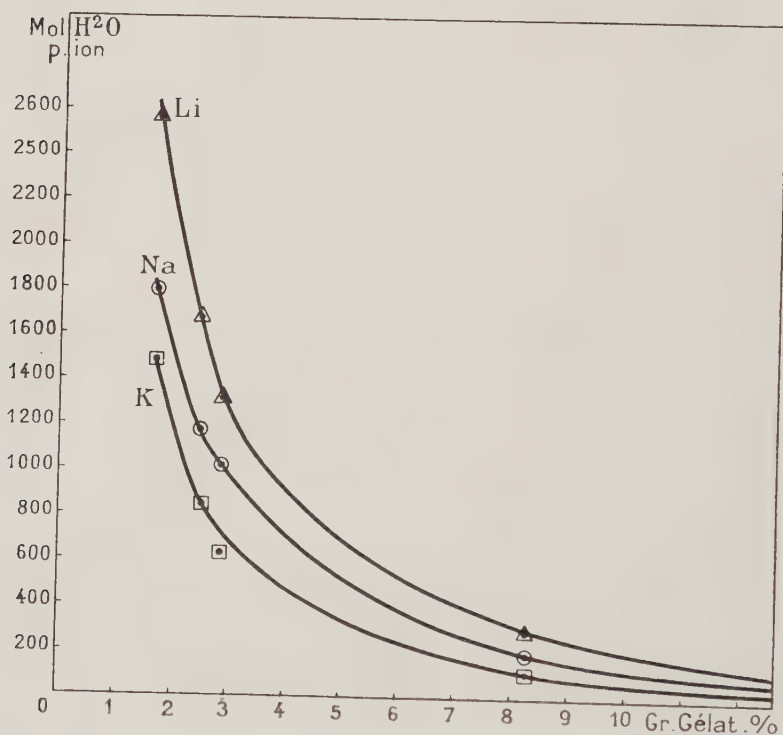


Fig. 22.

Nombre de molécules d'eau entraînées par chaque ion K, Na, Li pour des gels de différentes concentrations.

Le graphique, pour les basses concentrations en gélatine, ne présente aucune inflexion vers l'axe qui indiquerait une limitation de la quantité d'eau transportée.

Sans doute à concentration égale en gélatine ces quantités ne sont plus proportionnelles aux coefficients d'hydratation.

mais il faut tenir compte du fait que l'eau est très difficilement retenue dans les bourrelets à cette concentration, et d'autant plus qu'elle est en plus grande abondance. D'autre part, il n'y a pas de raisons pour que la proportionnalité soit conservée.

Ces expériences établissent en tous cas, même à très faibles concentrations, que le seul fait de remplacer dans le gel les ions K^+ par une quantité équivalente d'ions Li suffit pour faire varier sensiblement du simple au double la quantité d'eau transportée à la cathode.

QUEL EST LE RÔLE DU GEL DANS CE TRANSPORT ?

D'après ce que nous avons dit au § 59 sur l'électrolyse d'un gel isoélectrique contenant un électrolyte neutre, il semble que la *charge du gel n'a pas d'action* directe sur la quantité d'eau transportée.

La fixité de la paroi du gel serait-elle capable de créer, au point de vue cinétique, des conditions telles qu'un ion soit capable de communiquer son énergie de translation à une quantité plus considérable de molécules que dans l'eau pure ? Il semblerait plus naturel de considérer que la paroi du gel intervient, au contraire, pour limiter la quantité d'eau transportée.

On ne peut davantage supposer que des dipôles libres de gélatine (qui existent dans le gel en grande quantité dans la conception de GIRARD et MARINESCO [21-22]) forment autour de chaque ion une couronne très hydratée qui serait responsable de l'augmentation considérable de la quantité d'eau transportée. Car alors, comment expliquer que la mobilité des ions dans les gels très dilués soit si peu différente de ce qu'elle est dans l'eau ? Ce fait n'implique-t-il pas que la quantité d'eau déplacée par les ions dans le gel est peu différente de ce qu'elle est dans l'eau pure.

Parmi les méthodes de détermination de la valeur absolue des coefficients d'hydratation des ions (1), une des plus directes est celle de RÉMY [31], qui consiste à séparer les compartiments anodique et cathodique par une membrane de parchemin et à déterminer les changements de volume de chaque compartiment

(1) Cryoscopie (BOURION, ROYER et O. HUX) [26] abaissement de solubilité de N^2O et C^2H^2 en fonction de la concentration (MANCHOT, JAHRSTORFER et ZEPFTER) [29]. Viscosité des solutions (FREUNDLICH et SCHNELL) [27]. Application de la loi de Stoke (RIESENFELD et REINHOLD) [28]. Introduction d'une substance de référence non électrolytique dans la solution électrolysée proposée par NERNST (WASHBURN) [30].

après passage d'un Faraday, en tenant compte de l'électro-osmose à travers la membrane.

Cette méthode, perfectionnée récemment par BABOROWSKI [32], a permis à cet auteur et à ses collaborateurs VÉLISEK et WAGNER [33], de déterminer, avec beaucoup d'exactitude, le nombre de transport vrai de plusieurs ions et la quantité d'eau transportée d'un compartiment à l'autre.

Ainsi que RÉMY l'avait déjà noté, VÉLISEK a montré que la correction d'électroosmose est négligeable tant que la concentration est supérieure à 0,5 N ; aussi les auteurs précités ont-ils pu obtenir, pour des solutions normales, des valeurs absolues d'hydratation précises, qui coïncident très sensiblement avec celles qu'ont trouvées RÉMY et WASHBURN.

Lorsqu'on dilue la solution de N jusqu'à N. 0,1, BABOROWSKI, VÉLISEK et WAGNER [33] ont constaté une augmentation très importante du transport d'eau qui pour l'ion K s'accroît par exemple du simple au décuple, mais ils ont été dans l'impossibilité de déterminer ce qui, dans cet accroissement, revient à l'hydratation ou à l'électroosmose, faute de pouvoir évaluer celle-ci objectivement, ils ont toutefois noté que l'électroosmose croît avec la dilution.

C'est également par un accroissement important de l'hydratation des ions, lorsque croît la dilution, que R. TRÉHIN [36] a interprété les dérogations à la loi de Beer, que présentent les solutions de chlorures alcalins et d'HCl, dans l'absorption ultraviolette : En effet, l'extinction moléculaire de l'ion Cl aux environs de $\lambda = 2000 \text{ \AA}$ augmente très rapidement lorsque la concentration diminue. E. DARMOIS et HERMAN [37] ont formulé récemment les bases de l'interprétation du phénomène en faisant intervenir soit l'augmentation de section efficace de l'ion hydraté, soit la création d'un potentiel supplémentaire au voisinage de l'ion, par l'approche de molécules d'eau, ce qui faciliterait l'extraction de l'électron et augmenterait les chances d'absorption du rayonnement.

Ces faits nous paraissent intéressants à confronter avec nos résultats qui mettent en évidence de façon particulièrement nette : 1° le rôle de l'hydratation de l'ion dans la quantité d'eau transportée par celui-ci à travers un diaphragme de gélatine ; 2° le rôle de l'hydratation du diaphragme qui, suivant son état d'imbibition, dépossède plus ou moins les ions qui le traversent de leur eau d'hydratation.

Les quantités d'eau transportée trouvées par nous en gels dilués, paraissent énormes vis-à-vis des coefficients de WASHBURN,

mais l'augmentation considérable du transport, lorsqu'on passe de la concentration N à N 0,1, telle que l'ont signalée BABOROWSKI et ses collaborateurs, ôte leur invraisemblance à nos résultats : en effet, pour le gel le plus concentré, qui contient par litre 250 gr. de gélatine et 0,05 mol. de chlorure, nous trouvons des quantités d'eau transportées par ion de 16 mol. pour K , 32 pour Na , 45 pour Li , qui sont du même ordre de grandeur que celles de WASHBURN. Lorsque la concentration diminue, on passe de façon continue de ces valeurs très acceptables à des quantités de plusieurs milliers de molécules en gels à 17 % de gélatine 0,0035 N en chlorure. Notons que même pour ces masses d'eau considérables, l'action spécifique des ions est encore extrêmement importante (cf. fig. 22).

Un fait fort intéressant semble montrer qu'il n'existe non plus aucune discontinuité entre les gels dilués (1 %) et les solutions non gélifiables de gélatine, c'est la concordance remarquable entre le potentiel électrocinétique (apparent) calculé suivant qu'on le déduit de l'électrosmose ou de la cataphorese, ainsi que l'ont montré GLIXELLI et STOLTZMANN [20] (v. § 11).

GLIXELLI a étudié, avec J. WIERTELAK [23] l'électrosmose dans d'autres gels que ceux de gélatine ; il a trouvé en particulier que dans le cas des gels de silice la valeur calculée du potentiel électrocinétique diminue encore beaucoup plus rapidement que pour la gélatine lorsque la concentration augmente. Il est extrêmement probable que la loi du phénomène est la même que pour la gélatine, c'est-à-dire que l'électrosmose est constituée par l'eau d'hydratation charriée par les ions, en quantité d'autant plus restreinte que le gel, plus concentré, les dépossède d'avantage.

Le fait que le potentiel électrocinétique « apparent » décroît beaucoup plus rapidement que dans le cas de la gélatine en fonction de la concentration, indique que la loi d'affinité de la silice pour l'eau est une fonction encore beaucoup plus rapidement variable de la concentration que dans le cas de la gélatine.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VIII

- [1] MC BAIN (J. W.). — *J. Phys. Chem.*, 1924, 28, 706 ; *Koll Zeits.*, 1926, 40, 1.
- [2] VAN BEMMELN. — *Die Adsorption* (Dresde, 1910).
- [3] ZSIGMONDY. — *Kolloidchemie*, 3^e éd., p. 220 ; *Zt. anorg. chem.*, 1911, 71, p. 356.
- [4] GOUY. — *J. physique*, 1910, 9, p. 457.

- [5] BACHMANN. — *Zt. anorg. Chem.*, 1917, 100, p. 1.
- [6] BUTCHLI. — *Untersuchen über strukturen*, Leipzig, 1898.
- [7] ANDERSON. — *Z. physik Chem.*, 1914, 88, p. 191.
- [8] BACHMANN. — *Z. Anorg. Chem.*, 1912, 73, p. 125.
- [9] HERMANN (K.), GERNGROSS (O.) et ABITZ (W.). — *Z. physik Chem.*, 123, 363 (1926).
- [10] MEUNIER. — *Chimie et Sudustrie*, 1920, 6, p. 220.
- [11] WINTGEN (R.) et VOGEL. — *Koll. Zeits.*, 1922, 30, 47.
- [12] GÖRTNER ROSS (A.) et GÖRTNER WILLIS (A.). — *J. Gen. Phys.*, 1933, 17, p. 327.
- [13] LLOYD JORDAN (D.) et MORAN (T.). — *Nature*, 1933, 132, p. 515.
- [14] MORAN (T.). — *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1926, 112 A, p. 30.
- [15] GREENBERG (D. M. et M. G.). — *J. Geo. Phys.*, 1933, 16, p. 559.
- [16] KUNITZ. — *J. Gen. Phys.*, 1927, 10, 811.
- [17] MARINESCO (N.). — *J. Chim. Phys.*, 1931, 28, p. 51.
- [18] EGGERT et REITSTOTTER. — *Z. physik. Chem.*, 1926, 123, p. 363.
- [19] LIESEGANG (R. E.). — *Lenin klebstoffe*, 2, 125, 6 (1934).
- [20] GLIXELLI (S.) et STOLZMAN (Z.). — *Ræznikou Chenyi* 1931, 11, 690.
- [21] GARREAU (L.), GIRARD (P.) et MARINESCO (N.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1930, 103, 551.
- [22] GIRARD et MARINESCO (N.). — *C. R. S. B.*, 1929, 102, pp. 302 et 726.
- [23] GLIXELLI (S.) et WIERTELAK (J.). — *Koll. Zeits.*, 1927, 43, 2, p. 85.
- [24] NORTHROP (J. H.). — *J. Gen. Phys.*, 1927, 10, 893.
- [25] NORTHROP (J. H.) et KUNITZ. — *J. O. Phys.*, 1927, 10, 905.
- [26] BOURION (F.), ROYER et HUN (O.). — *C. R. A. S.*, 196, 1015, 17 (1933).
- [27] FREUNDLICH et SCHNELL. — *Z. Phys. Chem.*, 1928, 133, 151.
- [28] RIESENFELD et REINHOLD. — *Z. Phys. Chem.*, 1909, 66, 672.
- [29] MANCHOT, JAHRSTORFER et ZEPER. — *Z. f. anorg. und algem. Chem.*, 1924, 141, 45.
- [30] WASHBURN. — *Z. phys. Chem.*, 1909, 66, 563 ; *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1909, 31, 322.
- [31] REMY. — *Z. phys. Chem.*, 1915, 89, 529.
- [32] BABOROWSKY. — *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1923, 42, 229, 553.
- [33] BABOROWSKY (J.), VELIZEK (J.) et WAGNER (A.). — *J. Chim. Phys.*, 1928, 25, 452.
- [34] BUNGENBORG DE JONG (H. G.). — *Z. Phys. Chem.*, 1927, 130, 205.
- [35] KRUYT (H. R.). — *Colloïdes* (Alcan).
- [36] TRÉHIN (R.). — *Ann. de Physique*, 1936, t. 5, 11^e série, p. 445.
- [37] DARMOIS (E.) et HERMAN. — *Journ. Phys.*, 1938, p. 27 S.

CONCLUSIONS

1° Nous avons fait une étude systématique des phénomènes qui se développent dans un gel de gélatine soumis à l'électrolyse : gonflements, dégonflements, variation de conductibilité, variations de pH.

2° Une interprétation complète de ces faits a été fournie ainsi que des expériences de nos devanciers, nous avons montré en particulier que contrairement aux conclusions de certains d'entre-eux, ces phénomènes ne sont pas anormaux mais se rattachent à des propriétés connues : diffusion très réduite, électrosmose proportionnelle au champ, positive en gel acide par rapport au point isoélectrique, négative en gel alcalin.

3° Au cours de cette étude, nous avons précisé les conditions de migration des ions H^+ et OH^- sous l'action d'un champ électrique. Si le milieu est riche en électrolyte neutre, la migration a lieu : tout se passe comme si l'acide était entraîné vers le pôle négatif, l'alcali vers le pôle positif, si le milieu est exempt d'électrolyte neutre, le champ n'agit pratiquement pas sur les ions H^+ et OH^- . Ce fait, dont le mécanisme se rapproche de celui de la diffusion mixte d'ARRHENIUS, présente une grosse importance dans l'électrolyse des gels, il est susceptible de modifier complètement l'aspect du phénomène suivant que le gel est riche ou pauvre en électrolyte neutre.

4° L'étude de l'électrolyse des gels nous a permis de déduire un procédé qui amène automatiquement la gélatine à l'état isoélectrique et exempt de cendres (moins de 0,004 %). Ce procédé réalise une électrodialyse sans membrane, il est beaucoup plus rapide et plus exact que les procédés chimiques qui supposent le point isoélectrique connu et fixe, alors qu'il varie d'une gélatine à l'autre.

5° L'évaluation de l'électrosmose a été faite par trois procédés dont l'un dérive de la méthode habituelle et donne une mesure du débit, les deux autres permettent de décomposer ce dernier et de mesurer séparément : 1° la vitesse linéaire du flux,

2° la masse d'eau déplacée, quantités dont le produit est égal au débit.

6° La mesure de la vitesse linéaire du flux nous a permis de déterminer la mobilité des ions introduits dans le gel et de montrer qu'elle augmente lorsque la concentration diminue en tendant vers la valeur théorique (dans l'eau) dont elle diffère de moins de 10 % en gels à 3 % de gélatine.

7° Nous avons étendu l'étude de l'électroosmose faite partiellement par GLIXELLI et STOLTZMAN au cas de gels alcalins ou très acides, et montré notamment que le débit dépend, toutes choses égales d'ailleurs, de la nature de l'ion combiné à la gélatine.

8° L'analyse de nos résultats expérimentaux montre que la formule de HELMOLTZ ne rend pas compte de la majorité des phénomènes d'électroosmose.

9° Pour des gels additionnés de quantités équivalentes des trois ions K, Na, Li, sous forme de chlorures ou d'hydroxydes, tout se passe comme si la charge du gel n'intervenait aucunement dans le phénomène, et comme si les ions charriaient une quantité d'eau en rapport direct avec leur coefficient d'hydratation.

Aux fortes concentrations en gélatine, les quantités d'eau charriées par chaque ion sont de l'ordre des coefficients d'hydratation ordinairement admis.

Au fur et à mesure que la concentration du gel diminue, les quantités d'eau charriées augmentent considérablement. Pour les gels les plus dilués que nous avons pu expérimenter : 3, 2,5 et 1,7 %, les quantités d'eau charriées par les ions K, Na, Li croissent asymptotiquement au fur et à mesure que la concentration diminue. Elles gardent un écart considérable l'une avec l'autre : à 1,7 % le nombre de molécules charriées par l'ion K est de 1400, par l'ion Na de 1800, par l'ion Li de 2500.

Table des Matières

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

§ 1.	Expériences de G. Weiss	7
§ 2.	— de E. Doumer	8
§ 3.	— de F. Michaud	10
§ 4.	— de A. Gillet	10
§ 5.	— de Chanoz et Ponthus	11
§ 6.	— de S. Verf	12
§ 7.	Caractères généraux des phénomènes d'électrolyse dans la gélatine	14
§ 8.	Rappel des lois de l'électroosmose	14
§ 9.	Travaux de J. Perrin	16
§ 10.	Travail de B. N. Gosch	16
§ 11.	Travaux de Glixelli et Stollzman	17

CHAPITRE II

MESURES DU pH DANS LES GELS DE GÉLATINE

§ 12.	Introduction	19
§ 13.	Méthode électrochimique	20
§ 14.	Détermination du pH par électrode à hydrogène	21
§ 15.	Application à l'étude de l'antimoine	22
§ 16.	Électrode de verre	23
§ 17.	Électrode à quinhydrone	25
§ 18.	Résultats	26

CHAPITRE III

ÉTUDE SYSTEMATIQUE DE L'ÉLECTROLYSE DES GELS DE GÉLATINE

§ 19.	Principe et description de la méthode utilisée	29
1°	Electrolyse de gel interrompu par des gouttières garnies d'un électrolyte neutre.	
§ 20 a.	Cas où le gel est neutre (pH 7)	30
§ 20 bis.	Cas où le gel est acide ou basique	32
2°	Electrolyse d'un gel interrompu par des gouttières garnies d'acide ou de base.	

§ 21. A. Gel de pH plus petit que 4,7 gouttières acides	33
B. Gel de pH plus grand que 4,7 gouttières alcalines	33
§ 22. C. Electrolyse d'un gel pH 4,7 gouttières acides	33
§ 23. D. Electrolyse d'un gel pH 4,7 gouttières alcalines	35
§ 24. Electrolyse directe des gels de gélatine entre électrodes de platine	36
§ 24 bis. Electrolyse (électrodes de platine) d'un gel isoélectrique exempt de toute impureté ionique	36
§ 25. Electrolyse directe d'un gel isoélectrique contenant un électrolyte neutre	37
§ 25 bis. Cas où le gel isoélectrique est très riche en électrolyte neutre	37
§ 25 ter. Electrolyse (électrodes de platine) d'un gel de pH peu écarté du point isoélectrique et moyennement riche en électrolyte neutre	38
§ 26. Electrolyse des gels de gélose entre gouttières	38

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES DÉPRESSIONS

Dépressions anodiques

§ 27. I. Vitesse d'extension	40
§ 28. Variations de la vitesse d'extension suivant les conditions expérimentales	41
§ 29. II. Dégonflement	42
§ 30. III. Etude du champ. Appréciation de la résistivité	43
§ 31. Variations de la résistivité dans diverses conditions expérimentales	46
§ 32. IV. Mesures du pH dans la dépression et dans les diverses régions de la préparation	47

Dépressions cathodiques

§ 33. I. Vitesse d'extension ; II. Dégonflement ; III. Mesures du champ ; IV. Mesures du pH	49
---	----

Dépressions dans un gel isoélectrique contenant un électrolyte neutre

§ 34. I. Vitesse d'extension ; II. Répartition du champ ; III. pH ; IV. Dégonflement	51
§ 35. Détermination de la quantité d'eau transportée aux électrodes, suivant le contenu du gel	53
§ 36. Migration des ions colorés dans les gels soumis à l'électrolyse	57

CHAPITRE V

INTERPRÉTATION DES PHÉNOMÈNES CONSTATÉS DANS L'ÉLECTROLYSE DES GELS

§ 37.	Gels interrompus par des gouttières garnies d'une solution neutre	66
§ 38.	Gels acides ou basiques interrompus par gouttières garnies d'un acide ou d'une base	63
CARACTÈRES GÉNÉRAUX.		
§ 39.	Application aux cas particuliers ($\text{pH} > 4,7$)	65
§ 40.	Cas d'un gel de $\text{pH} < 4,7$	68
§ 41.	Interprétation des caractères des dépressions anodiques et cathodiques	70
§ 42.	Signification de la vitesse d'extension	71
§ 43.	Signification du dégonflement	73
§ 44.	Propriétés de la gélatine des dépressions	73
§ 45.	Électrolyse d'un gel isoélectrique contenant un électrolyte neutre	75
§ 46.	Préparation de la gélatine isoélectrique	76

CHAPITRE VI

INTERPRÉTATION DES EXPÉRIENCES ANTÉRIEURES

§ 47.	Expériences de G. Weiss ; de E. Doumer ; de Chanoz et Ponthus ; de Michaud	81
§ 48.	Expériences de A. Gillet	84
§ 49.	Expériences de S. Veil	87

CHAPITRE VII

MESURES DIRECTES DE L'ÉLECTROOSMOSE

§ 50.	Description de l'appareil	90
§ 51.	Remplissage des chambres latérales	92
§ 52.	Mesures de la vitesse d'électroosmose	93

Résultats

§ 53.	Contrôle de l'état isoélectrique de la gélatine	95
§ 54.	Electroosmose en fonction du pH	97
§ 55.	Electroosmose en fonction de la concentration en gélatine..	98
§ 56.	Effet de l'addition d'un sel neutre	99
§ 57.	Variations de l'électroosmose avec la nature de l'ion combinée	99

CHAPITRE VIII

RECHERCHE DU MÉCANISME DE L'ÉLECTROOSMOSE

§ 58. L'existence de la double couche est-elle compatible avec les données physico-chimiques ?	101
§ 58 bis. Etat de l'eau dans la gélatine	103
§ 59. La formule de Helmotz est-elle capable néanmoins de rendre compte des phénomènes d'électroosmose dans la gélatine ?	104
a) Variations du débit en fonction du pH	105
b) Variations du débit en fonction de la concentration en gélatine	105
c) En fonction de la nature de l'ion	106
d) Electrolyse d'un gel isoélectrique contenant un électrolyte neutre	107
§ 60. Le transport d'eau par hydratation des ions explique-t-il tous les phénomènes d'électroosmose ?	108
§ 61. L'explication de l'électroosmose par l'hydratation est-elle satisfaisante quantitativement ?	109
CONCLUSIONS	117

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Action des radiations ultra-violettes
sur les microorganismes**

Vu et approuvé :

Paris, le 17 Janvier 1939.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer,

LE RECTEUR

DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

G. ROUSSY.

